



**Étude de la fonctionnalisation de charges minérales
préformées pour la formation de matériaux polymères
en vue d'une tenue au feu améliorée pour un
remplacement, à terme, des charges halogénées actuelles**

Julie Courtat

► **To cite this version:**

Julie Courtat. Étude de la fonctionnalisation de charges minérales préformées pour la formation de matériaux polymères en vue d'une tenue au feu améliorée pour un remplacement, à terme, des charges halogénées actuelles. Matériaux. Université Claude Bernard - Lyon I, 2014. Français. NNT : 2014LYO10326 . tel-01131378

HAL Id: tel-01131378

<https://theses.hal.science/tel-01131378>

Submitted on 13 Mar 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 326-2014

Année 2014

**Étude de la fonctionnalisation de charges minérales pré-
formées pour la formation de matériaux polymères en vue
d'une tenue au feu améliorée pour un remplacement, à
terme, des charges halogénées actuelles**

THÈSE DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

Délivrée par
L'Université Claude Bernard Lyon1

Pour obtenir
Le Diplôme de doctorat

Préparée au sein de
L'École Doctorale des Matériaux de Lyon

soutenue publiquement le 19 décembre 2014

par
Julie COURTAT

Jury :

Mme. Véronique BOUNOR-LEGARE	Chargé de Recherche, CNRS	Co-encadrant
M. Philippe CASSAGNAU	Professeur, Université Lyon 1	Co-directeur
Mme. Sophie DUQUESNE	Professeur, École Nationale Supérieure de Chimie de Lille	Rapporteur
M. Laurent FERRY	Professeur, École des Mines d'Alès	Co-directeur
Mme. Sylvie GHIRINGHELLI	Solvay	Membre invité
M. José-Marie LOPEZ-CUESTA	Professeur, École des Mines d'Alès	Examineur
M. Jean-Marie RAQUEZ	Chercheur Qualifié FRS-FNRS, Université de Mons	Rapporteur
M. Rodolphe SONNIER	Maître Assistant, École des Mines d'Alès	Co-encadrant

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

Vice-président du Conseil Scientifique

Directeur Général des Services

M. François-Noël GILLY

M. le Professeur Hamda BEN HADID

M. le Professeur Philippe LALLE

M. le Professeur Germain GILLET

M. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles

Mérieux Faculté d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON

Directeur : Mme. la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Département Biologie

Département Chimie Biochimie

Département GEP

Département Informatique

Département Mathématiques

Département Mécanique

Département Physique

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Polytech Lyon

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. F. DE MARCHI

Directeur : M. le Professeur F. FLEURY

Directeur : Mme Caroline FELIX

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Directeur : M. le Professeur Georges TOMANOV

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Directeur : M. Jean-Claude PLENET

Directeur : M. Y. VANPOULLE

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Directeur : M. P. FOURNIER

Directeur : M. G. PIGNAULT

Directeur : M. le Professeur C. VITON

Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE

Directeur : M. N. LEBOISNE

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymères, UMR 5223 de l'Université Claude Bernard de Lyon 1, ainsi qu'au sein du pôle « Matériaux Polymères Avancés » du Centre des Matériaux des Mines d'Alès de l'Ecole des Mines d'Alès. Je tiens à remercier les deux directeurs de ces laboratoires, respectivement le Pr Philippe Cassagnau (qui fût également co-directeur de ma thèse) et José-Marie Lopez-Cuesta, de m'avoir accueillie au sein de leur structure et de m'avoir accordé leur confiance si rapidement en me confiant ce travail.

Je tiens également à exprimer ma plus grande reconnaissance au Pr. Laurent Ferry, co-directeur de ces travaux de thèse, et mes deux co-encadrants le Dr. Véronique Bournor-Legare et le Dr. Rodolphe Sonnier. Honneur aux femmes ! Véro je te remercie pour ton optimisme et ton sourire qui sont souvent venus nuancer mon « léger » pessimisme ! Grand merci à Rodolphe pour ton dynamisme et toutes tes idées qui m'ont permis d'avancer scientifiquement au long de ces trois années. D'un point de vue plus personnel tu m'as appris qu'on pouvait manger énormément sans grossir ! Laurent, je te remercie pour ta patience et ta gentillesse qui m'ont permis de réaliser ce projet en toute quiétude. Calme qui peut se transformer en tempête sur les pistes de danse où règnent la musique Rock (référence au FRPM !). Merci à tous de m'avoir permis de travailler en toute autonomie, d'avoir toujours su libérer un peu de votre temps pour répondre à mes questions et m'aider à avancer. Je vous remercie également pour votre confiance, générosité et vos encouragements qui m'ont été très précieux. C'est avec grand plaisir que j'ai travaillé dans cette équipe collaborative.

Je remercie une nouvelle fois le Pr. José-Marie Lopez-Cuesta, de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse, ainsi que le Pr. Sophie Duquesne et le Dr Jean-Marie Raquez pour avoir accepté de juger ce travail et d'en être rapporteur.

J'exprime également ma gratitude aux différents partenaires du projet SYRIMAP II, et particulièrement à M. Gilles Orange d'avoir participé au jury de thèse et Mme Sylvie Ghiringhelli pour avoir participé à ces travaux en fournissant la silice imprégnée par ses soins.

Ce travail n'aurait pas été le même sans les nombreuses discussions et l'aide que m'ont apporté les différents enseignants-chercheurs, ingénieurs et doctorants de mes deux laboratoires d'accueil. Pour le côté mise en œuvre des matériaux réalisés durant cette thèse,

je tiens à remercier chaleureusement Flavien Melis et Adrien Tauleigne (IMP), ainsi que Sylvain Buonomo (C2MA), qui m'ont fourni une aide précieuse et sans qui les matériaux n'auraient pu voir le jour. Merci pour votre bonne humeur et votre implication.

J'exprime également toute ma gratitude à Belkacem Otazaghine pour le temps qu'il m'a consacré et les synthèses qu'il a effectuées. Merci également à Loic Dumazert pour l'aide apportée pour tout ce qui concerne les appareillages « feu ». Heureusement que tu étais là pour répondre au téléphone en cas de pépins ! Je tiens également à remercier Jean-Marie Taulemesse pour les nombreuses heures passées devant l'ordinateur pour la réalisation des clichés MEB. Merci à Christine Lucas (du service RMN du solide du C2P2), Fernande Boisson (du service RMN du liquide) et Agnès Crepet (pour la SEC) pour leur contribution à la réalisation et la compréhension des expériences. Enfin je remercie Olivier Gain pour l'aide apportée à la maintenance de l'ATG.

Je souhaite remercier l'ensemble du personnel des deux laboratoires pour tous ces moments partagés dans la bonne humeur : les deux Sylvie (de l'IMP et du C2MA), Nadia, Sabine, Thierry...

Je remercie également les doctorants et post-doctorants que j'ai eu le plaisir de rencontrer, et particulièrement ceux qui sont devenus de véritables amis : Aline, Ramona, Romy, Denis, Perrine, Alice (sans oublier Alice Bis), Cyrille, Fabien... Je voudrais également remercier les nouveaux doctorants et stagiaires pour leur soutien et leur souhaite bon courage pour la suite ! Enfin, j'aimerais remercier particulièrement les collègues du bureau 425 qui ont toujours été là pour ces moments parfois pas si simples de la rédaction... Les liens créés avec vous n'en sont que plus fort ! Merci donc à Sunshine, Antoine, Syl20 et ma bonne fée Jiji. J'ai beaucoup de chance de vous avoir rencontrés.

J'aimerais remercier ma famille, mes parents, Lulu ma sœur et Danielle mon accompagnatrice, qui m'ont toujours encouragée et soutenue, même s'ils n'ont pas toujours compris tous mes choix !

Et finalement, merci à Gaël qui m'a appris qu'il faut toujours garder confiance et que rien n'est insurmontable.

A mes étoiles...

Il est vain de s'asseoir pour écrire quand on ne s'est jamais levé pour vivre.

Henry David Thoreau

Abréviations et nomenclature

AE : Analyse élémentaire

AP : Acide phosphorique :

APP : Polyphosphate d'ammonium

ATG : Analyse thermogravimétrique

BBFO : Broad Band Fluorine Observation

CHCL₃ : Chloroforme

CP-MAS : Cross Polarization Magic Angle Spinning

DAP : Phosphate de diammonium

DTG : Dérivée de la température (en ATG)

EDX : Microanalyse par énergie dispersive des rayons X (Energy Dispersive X-ray Spectrometry)

EHC : Energie de combustion Effective Heat of Combustion)

EHCC : Energie de combustion complète (Effective Heat of Complete Combustion)

f_{Pcond} : Fraction de phosphore en phase condensée

G' : Module de conservation

|η*| : Viscosité complexe

HFIP : Hexafluoropropan-2-ol

HPDEC-MAS : High Power Proton Decoupling-Magic Angle Spinning

HRC : Capacité de dégagement de chaleur (Heat Release Capacity)

HRR : Débit calorifique (Heat Release Rate)

IR-TF : Infrarouge à transformée de Fourier

LOI : Indice limite d'oxygène

MALDI-TOF : Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionisation- time-of-flight mass spectrometry

MAP : Phosphate de monoammonium

MEB : Microscopie électronique à balayage

MMT : Montmoriillonite

PA6 : Polyamide 6

PBS : Polybutylène succinate

PBT : Polybutylène téréphtalate

PCFC : Microcalorimétrie de combustion (Pyrolysis-Combustion Flow Calorimeter)

PER : Pentaérythritol

pHRR : Pic de débit calorifique

pMAPC1 : Poly(diméthyl(méthacryloyloxy)-méthyl phosphonate)

POSS : Polysilsesquioxane

PP : Polypropylène

PS : Polystyrène

RF : Retardateur de flamme

RMN : Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

SEC : Chromatographie d'exclusion stérique

SiN : Ureidopropyltriméthoxysilane

SiP : Diéthylphosphato-Ethyltriéthoxysilane

Silice T (ou T) : silice Tixosil T365

T_{5%} : Température à 5% de dégradation (en ATG)

THR : Energie totale libérée (Total Heat Release)

T_{max} : Température à la vitesse maximum de dégradation (en ATG)

TTI : Temps d'ignition (Time To Ignition)

Abréviations et nomenclature

XgY : Nomenclature adoptée pour les silices modifiées par « greffage », où X est la silice (T ou Z) et Y est le composé greffé

ZiY : Nomenclature adoptée pour la silice Z modifiée par imprégnation, où Y est le composé imprégné

Silice Z (ou Z) : silice Zéosil 1165MP

$C^*_{\text{résidu}}$: Quantité de carbone dans les résidus au cône calorimètre = Taux de carbone dans le résidu (en AE) x Taux de résidu

$P^*_{\text{résidu}}$: Quantité de phosphore dans les résidus au cône calorimètre = Taux de phosphore dans le résidu (en AE) x Taux de résidu

Sommaire Général

INTRODUCTION GENERALE	1
------------------------------------	----------

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Le polypropylène et le polybutylène téréphtalate : propriétés thermiques	9
I.1. Mécanismes de dégradation thermique du polypropylène	12
I.1.1. Dégradation anaérobie	12
I.1.2. Thermo-oxydation	15
I.1.3. Produits de décomposition	18
I.2. Mécanisme de dégradation thermique du PBT	19
I.2.1. Thermo-dégradation	19
I.2.2. Produits de décomposition	21
I.3. Comportement au feu des polymères	22
II. Ignifugation des polymères	24
II.1. Généralités	24
II.2. Ignifugation du PP	26
II.2.1. Influence des charges minérales	26
II.2.2. Utilisation de systèmes intumescentés	30
II.3. Ignifugation du PBT	33
II.3.1. Influence des charges minérales	33
II.3.2. Utilisation des composés phosphorés	35
II.4. Nouvelles voies d'ignifugation : modification des charges	38
III. Relation entre structure, viscosité et comportement au feu des matériaux	42
III.1. Influence de la viscosité sur les mécanismes mis en jeu lors de la combustion	42
III.2. Influence du type de charges	45
III.3. Influence de la dispersion	48
III.4. Conclusions	50
IV. Conclusion	52
V. Références	53

CHAPITRE II : MATERIAUX ET METHODES

I. Caractéristiques des produits utilisés	63
I.1. Les matrices polymères.....	63
I.1.1. Le polypropylène	63
I.1.2. Le polybutylène téréphtalate	63
I.2. Les silices.....	64
I.3. Les retardateurs de flamme	65
II. Nouvelles voies d'ignifugation des matériaux : modification de surface des silices	66
II.1. Protocole de « greffage » de la silice	66
II.1.1. 1 ^{ère} technique : modification des silices par des alcoxysilanes via des liaisons Si-O-Si	66
II.1.2. 2 ^{ème} technique : traitement des silices par des composés phosphorés ne portant pas de groupement alcoxysilane.....	67
II.2. Protocole d'imprégnation de la silice.....	68
II.3. Méthodes de caractérisation des silices.....	69
II.3.1. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	69
II.3.2. Analyse élémentaire (AE)	69
II.3.3. Résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide	69
II.3.4. Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)	70
II.3.5. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	70
II.4. Caractérisations de la modification des charges	70
II.4.1. Modification par le SiP	70
II.4.2. Modification par le SiN	75
II.4.3. Modification par des composés phosphorés ne portant pas de groupement alcoxysilane	78
II.4.4. Comparaison morphologique	82
III. Techniques expérimentales.....	83
III.1. Mise en œuvre des matériaux	83
III.1.1. Composites ignifugés à base de PP	84
III.1.2. Composites à base de PBT	84
III.2. Méthodes de caractérisation et d'étude du comportement au feu des matériaux	85
III.2.1. Analyse thermogravimétrique	85
III.2.2. MEB-EDX	85
III.2.3. Mesures rhéologiques.....	85
III.2.4. Résonance Magnétique Nucléaire du liquide	86
III.2.5. Chromatographie d'exclusion stérique (SEC).....	86
III.2.6. Microcalorimétrie de combustion (PCFC).....	86
III.2.7. Cône calorimétrie.....	88
III.2.8. Tests au feu industriels : Indice limite d'oxygène et test UL-94	90

IV. Conclusion	91
V. Références	92

CHAPITRE III : IGNIFUGATION DU POLYPROPYLENE

I. Choix de la silice	98
II. Influence de l'ajout de silice Z non traitée sur le comportement au feu du polypropylène	99
II.1. Stabilité thermique et composition des composites	99
II.2. Caractérisation morphologique et rhéologique	102
II.3. Comportement au microcalorimètre de combustion	104
II.4. Comportement au cône calorimètre	106
II.5. Mode d'action des silices sur les propriétés au feu du polymère	109
II.5.1. Mise en évidence d'un effet physique	109
II.5.2. Influence de la viscosité	110
II.6. Conclusions étendues à d'autres systèmes PP/silice	112
III. Influence de l'ajout de silices Z modifiées sur le comportement au feu du polypropylène	115
III.1. Comportement des composites PP/silices traitées SiP : effet du type de modification	115
III.1.1. États de dispersion des charges et comportement rhéologique	115
III.1.2. Influence sur la stabilité thermique	119
III.1.3. Influence sur le comportement au feu	121
III.1.4. Conclusion	126
III.2. Comportement des composites PP/silices traitées MAP	127
III.2.1. Stabilité thermique et composition du composite PP-ZgMAP-10%	127
III.2.2. Caractérisation rhéologique et morphologique	128
III.2.3. Influence sur le comportement au feu	130
III.2.4. Conclusion	134
III.3. Comportement des composites PP/silices traitées SiN : effet du type de modification	135
III.3.1. Stabilité thermique et composition des composites PP/silice Z modifiée SiN. ..	135
III.3.2. Caractérisation rhéologique et morphologique	136
III.3.3. Influence sur le comportement au feu	139
III.3.4. Conclusion	142
III.4. Systèmes retardateurs de flamme : combinaison entre charges modifiées	143
IV. Conclusion: d'une silice non traitée à une charge modifiée	144
V. Références	146

CHAPITRE IV : IGNIFUGATION DU POLYBUTYLENE TEREPHTALATE

I. Influence de l'ajout de silices non traitées sur le comportement au feu du polybutylène téréphtalate	152
I.1. Caractérisation morphologique	152
I.2. Stabilité thermique des composites	154
I.3. Comportement au microcalorimètre de combustion	157
I.4. Comportement au cône calorimètre	158
I.5. Mode d'action des silices sur les propriétés au feu du polymère	161
I.6. Conclusion	162
II. Influence de l'ajout de silices modifiées par des phosphonates sur le comportement au feu du polybutylène téréphtalate	163
II.1. Comportement des composites PBT/silices traitées SiP : effet du type de modification (greffage vs imprégnation)	163
II.1.1. Composition des composites et influence de la présence de SiP sur la stabilité thermique du PBT	163
II.1.2. Etat de dispersion des charges modifiées	166
II.1.3. Influence sur le comportement au feu	168
II.1.4. Effet du SiP sur le PBT	174
II.1.5. Conclusion	178
II.2. Comportement des composites PBT/silices traitées pMAPC1	179
II.2.1. Influence sur la stabilité thermique	179
II.2.2. Caractérisation morphologique et comportement rhéologique	180
II.2.3. Influence sur le comportement au feu	182
II.2.4. Conclusion	187
III. Influence de l'ajout de silices traitées avec des phosphates sur le comportement au feu du polybutylène téréphtalate	188
III.1. Etat de dispersion des charges modifiées et comportement rhéologique	188
III.2. Composition et stabilité thermique des composites PBT/ silices Z modifiées par l'AP et ses dérivés	190
III.3. Influence sur le comportement au feu	191
III.4. Mode d'action des phosphates	195
IV. Mise en évidence et rôle du charbonnement	197
V. Conclusion: d'une silice non traitée à une charge modifiée	198
VI. Références	201

CHAPITRE V : VERS UNE INDUSTRIALISATION ?

I. Les formulations à base de polypropylène.....	205
I.1. Mise en œuvre à l'échelle industrielle des formulations à base de PP	205
I.1.1. Introduction des charges en tête d'extrudeuse	205
I.1.2. Introduction des charges dans le fondu.....	206
I.2. Influence de la mise en œuvre sur le comportement au feu des formulations PP/silice	206
I.3. Effet de l'ajout d'un ignifugeant industriel.....	212
I.3.1. Formulations PP/silices et solutions ignifugeantes industrielles	212
I.3.2. Formulations PP/silice et ignifugeant actuel	217
I.4. Conclusion.....	219
II. Formulations à base de polybutylène téréphtalate : influence du noir de carbone	219
II.1. Influence du noir de carbone sur le comportement rhéologique	220
II.2. Influence du noir de carbone sur le comportement au feu du PBT	221
II.3. Conclusion.....	224
III. Conclusion	225
IV. Références.....	225

CONCLUSION GENERALE.....	227
--------------------------	-----

ANNEXES

Annexe 1. Protocole de synthèse du pMAPC1	235
Annexe 2. Clichés MEB des silices ZgAP, ZgMAP, ZgDAP et ZgpMAPC1	236
Annexe 3. Publication en cours de rédaction.....	237
I. Experimental	238
II. Results and discussion	245
Annexe 4. Etude de l'ignition et du bullage	265
Annexe 5. Courbes ATG et résultats obtenus au PCFC des formulations réalisées par Addiplast, ainsi que pour les formulations à base de PBTn.	271

Introduction générale

Les matériaux polymères font aujourd'hui intégralement partie de notre quotidien. Ces matériaux doivent être ignifugés afin de garantir la protection de chacun face aux incendies. Pour cela, les matériaux contiennent souvent des additifs retardateurs de flamme, notamment à base de composés halogénés et/ou d'antimoine, qui se sont révélés être des composés toxiques. Depuis quelques années de nouvelles lois et réglementations à l'échelon national (Grenelle de l'environnement) et international (REACH, RoHS...) visent à éliminer ces composés nocifs. C'est dans ce souci de respect de notre environnement et de préservation de la santé humaine que le projet SYRIMAP II a vu le jour. Différents partenaires industriels (transformateurs de polymères, spécialistes de la fabrication de charges préformées et de leur fonctionnalisation, et utilisateurs finaux) et universitaires ont en effet décidé d'œuvrer ensemble afin de trouver des solutions innovantes permettant le remplacement des retardateurs de flamme actuellement utilisés. Il est par ailleurs nécessaire de répondre à une seconde problématique qui concerne la quantité de charges ou d'additifs utilisés pour l'ignifugation des matériaux des utilisateurs finaux du projet. En effet, l'incorporation à forte concentration de charges ou d'additifs dans un polymère peut entraîner des difficultés de processabilité, une augmentation non souhaitée de la densité des matériaux, ainsi que des dégradations de leurs propriétés mécaniques par rapport aux applications visées.

L'objectif de ce projet est alors de développer de nouveaux matériaux polymères ignifugés en y intégrant un faible taux de charges plus respectueuses de l'environnement telles que des charges minérales préformées ou générées in-situ dans la matrice, tout en gardant des coûts de fabrication acceptables. Les travaux de cette thèse, réalisés aux laboratoires d'ingénierie des Matériaux Polymères de Lyon 1 (IMP@Lyon1) et au Centre des Matériaux des Mines d'Alès (C2MA), s'attachent plus particulièrement à l'introduction de charges préformées modifiées par des composés phosphorés et azotés pouvant avoir des propriétés retardatrices de flamme pour différents polymères, et à la compréhension du mode d'action de ces nouveaux systèmes ignifugeants.

Pour ce faire, la société Solvay développe des silices poreuses sur lesquelles des composés phosphorés ou azotés judicieusement choisis peuvent être incorporés via des méthodes de greffage ou d'imprégnation. Le but est que ces silices ainsi modifiées puissent servir à l'ignifugation à la fois du polypropylène (PP), utilisé par la société Grofillex pour la fabrication de sièges de stades, et du polybutylène téréphtalate (PBT), dont se sert la société Erce Plastugrie dans la conception de tuiles photovoltaïques, en dépit des différences de comportement de ces deux polymères. Dans cette étude nous nous sommes appliqués à déterminer les relations étroites qu'il peut y avoir entre le comportement morphologique et viscoélastique des matériaux composites réalisés par extrusion, et leur comportement au

feu. En lien avec les partenaires transformateurs de polymères du projet, nous avons ensuite étudié la processabilité des matériaux et avons déterminé si nos propositions d'ignifugation peuvent être envisagées à une échelle industrielle.

Ainsi, ce manuscrit de thèse est divisé en cinq chapitres.

Le premier chapitre consiste en une synthèse bibliographique dont le but est dans un premier temps de déterminer les mécanismes de dégradation et de combustion des deux matrices étudiées. Il est en effet nécessaire de comprendre ces différents mécanismes afin de mieux appréhender, dans une seconde partie, les modes d'action des différents systèmes retardateurs de flamme, incluant notamment des charges minérales et des composés phosphorés et/ou azotés, servant à l'ignifugation du PP et du PBT. Nous ferons ici un bref état de l'art des techniques d'ignifugation visant notamment à modifier des charges par des composés phosphorés ou azotés, permettant alors de combiner les effets des différents composés. Le dernier axe de ce chapitre visera à apporter des informations sur certains paramètres pouvant influencer le comportement au feu des matériaux, tels que la viscosité, la nature de la charge et son état de dispersion, qui pourront expliquer certains phénomènes observés dans la suite de notre travail.

Dans le second chapitre nous présenterons les matériaux utilisés pour l'étude et décrirons les protocoles de modification des charges permettant d'y introduire les composés phosphorés et azotés ayant des propriétés ignifugeantes. Ce chapitre inclura également la présentation des techniques de mise en œuvre et de caractérisation des matériaux.

L'étude de l'ignifugation du polypropylène fait l'objet de la troisième partie de ce manuscrit. Dans ce chapitre nous avons, dans un premier temps, fait le choix de la silice qui sera utilisée pour la préparation des composites à base de PP. Nous avons ensuite étudié l'impact du taux de charges sur les propriétés au feu des matériaux et avons tenté d'établir des relations entre morphologie, propriétés viscoélastiques et comportement au feu. L'influence du type de modification de la silice (par greffage ou imprégnation, avec des composés phosphorés ou azotés, voire en combinaison) sera particulièrement évaluée, ce qui nous permettra de déterminer l'efficacité de cette nouvelle voie d'ignifugation dans le PP et de confirmer les liens étroits entre comportement morphologique et rhéologique et comportement au feu.

De la même manière, silices non traitées et silices modifiées ont été incorporées au sein du PBT afin d'en améliorer le comportement. Ce quatrième chapitre suit le même schéma que le précédent. Dans un premier temps, le comportement des composites PBT/silices est étudié aussi bien en termes de propriétés thermiques, morphologiques, viscoélastiques et de

comportement au feu. La seconde partie de ce chapitre s'attèlera plus particulièrement à l'étude du comportement des matériaux à base de PBT contenant des silices modifiées par des phosphonates, alors que la dernière partie consistera en l'étude des propriétés que confèrent les silices modifiées par de l'acide phosphorique et ses dérivés. L'objectif de ce chapitre est de nouveau de pouvoir établir un lien entre le comportement au feu et les propriétés des matériaux (par exemple entre viscosité, taux de phosphore, taux de charges et capacité à charbonner et former une couche protectrice).

Enfin, le dernier chapitre permettra d'évaluer la faisabilité à une échelle industrielle des composites jusqu'alors étudiés au laboratoire. Pour cela les composites PP/silice non traitée seront réalisés à l'aide de différentes techniques de mise en œuvre par la société Addiplast et seront caractérisés. Le partenaire industriel proposera également des solutions ignifugeantes qui nous permettront de positionner nos formulations vis-à-vis de systèmes commerciaux introduits à taux réduit. Enfin nous verrons l'impact que peut avoir le noir de carbone contenu dans la matrice PBT actuellement utilisée par la société Erce Plasturgie, sur le comportement au feu de la matrice et sur d'éventuelles interactions avec les silices non traitées et modifiées.

CHAPITRE I : Synthèse bibliographique

Sommaire

I. Le polypropylène et le polybutylène téréphtalate : propriétés thermiques	9
I.1. Mécanismes de dégradation thermique du polypropylène	12
I.1.1. Dégradation anaérobie	12
I.1.2. Thermo-oxydation	15
I.1.3. Produits de décomposition	18
I.2. Mécanisme de dégradation thermique du PBT	19
I.2.1. Thermo-dégradation	19
I.2.2. Produits de décomposition	21
I.3. Comportement au feu des polymères	22
II. Ignifugation des polymères.....	24
II.1. Généralités	24
II.2. Ignifugation du PP	26
II.2.1. Influence des charges minérales	26
II.2.2. Utilisation de systèmes intumescentés	30
II.3. Ignifugation du PBT	33
II.3.1. Influence des charges minérales	33
II.3.2. Utilisation des composés phosphorés	35
II.4. Nouvelles voies d'ignifugation : modification des charges.....	38
III. Relation entre structure, viscosité et comportement au feu des matériaux	42
III.1. Influence de la viscosité sur les mécanismes mis en jeu lors de la combustion	42
III.2. Influence du type de charges	45
III.3. Influence de la dispersion	48
III.4. Conclusions	50
IV. Conclusion.....	52
V. Références	53

Le but de cette synthèse bibliographique est de comprendre les méthodes d'ignifugation des polymères et plus particulièrement de deux thermoplastiques : une polyoléfine, le polypropylène, apolaire et un polyester, le polybutylène téréphtalate, plus polaire. Pour cela, et ce sera le but de la première partie de cette étude, il est important de bien comprendre les mécanismes de dégradation et de combustion de ces polymères, afin de proposer des retardateurs de flamme efficaces pour les deux matrices sélectionnées. Cette étude bibliographique présentera par la suite un état de l'art des différents retardateurs de flamme utilisés pour l'amélioration du comportement au feu des polymères et discutera les voies originales employées pour les introduire dans les polymères. Puis nous rapporterons quelques conclusions tirées de la littérature concernant certains paramètres pouvant avoir un impact direct sur le comportement au feu des matériaux, que nous nous proposons d'étudier dans la suite de ce manuscrit.

I. Le polypropylène et le polybutylène téréphtalate : propriétés thermiques

Un matériau polymère thermoplastique, soumis à un flux de chaleur externe, va s'échauffer, ramollir, et fondre s'il est semi-cristallin, jusqu'à se dégrader et libérer des gaz combustibles. Les sources de chaleur peuvent être convectives ou radiatives. Selon les propriétés du matériau, le flux de chaleur peut être partiellement réémis ou absorbé à la surface du polymère, puis être diffusé dans son épaisseur par conduction. Le schéma de principe de la dégradation d'un matériau est repris sur la Figure I- 1.

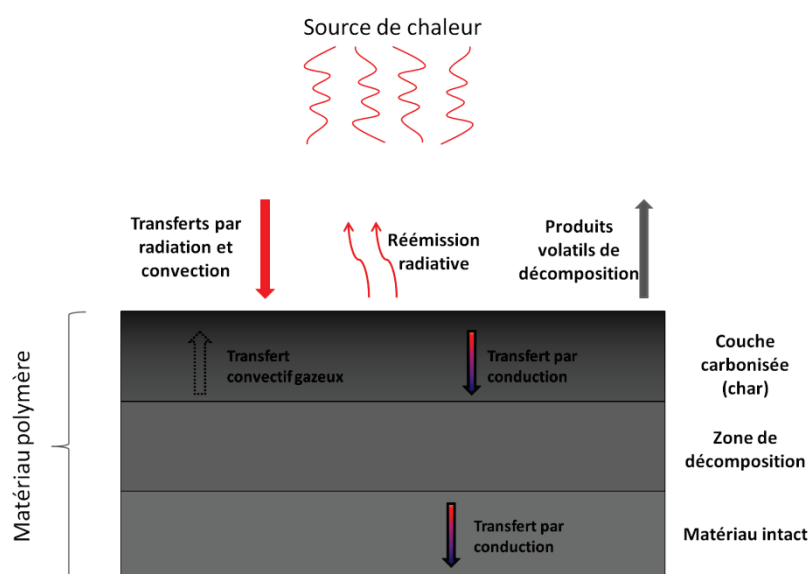


Figure I- 1: schéma général du mécanisme de dégradation thermique des matériaux.

Au-delà d'une température critique, la décomposition thermique débute suivant différents mécanismes dépendant de la structure de base du polymère. Ce phénomène endothermique va engendrer en premier la rupture des liaisons de plus faibles énergies pour former des radicaux. Ces radicaux sont alors susceptibles de réagir pour laisser place à des réactions de réarrangement ou former des composés volatiles combustibles.

Les différents mécanismes de décomposition ont été identifiés dans la littérature [1-3] et sont résumés dans la Figure I- 2.

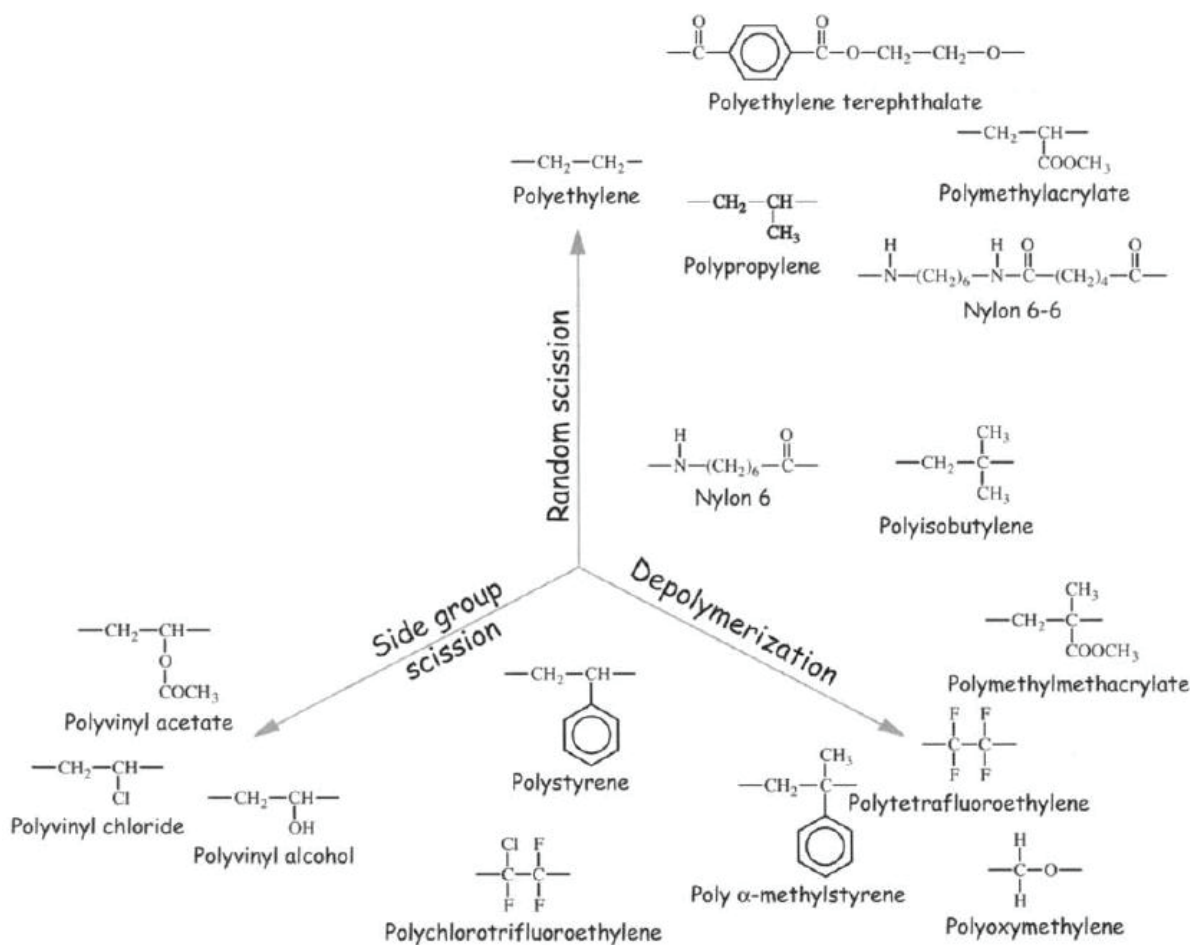


Figure I- 2: principaux mécanismes de dégradation thermique des polymères [1].

Il existe donc trois principaux mécanismes :

1. La dégradation par scissions aléatoires de la chaîne. C'est le cas pour les polymères dont les énergies de liaisons sont les mêmes tout au long de la chaîne comme par exemple le PE ou le PP.
2. La dégradation par dépolymérisation (ou unzipping). Cette décomposition est notamment liée à la scission des bouts de chaîne, favorisant la formation de

monomères. Le PMMA se dégrade de cette manière. La température à laquelle se produit la pyrolyse va avoir une forte influence sur le taux de monomères formés selon le polymère. Par exemple, alors que le PE produit 0,03% de monomère à 500°C et 5,5% à 800°C, le poly α -méthylstyrène produit 100% de monomère à 500°C et 88,5% à 800°C.

3. La dégradation par cyclisation ou réticulation. Elle peut être due à la scission de groupes pendants présents sur la chaîne, comme dans le cas du PVC avec la formation de HCl. Il peut y avoir alors, par la suite, élimination et cyclisation. Ce mécanisme de dégradation peut aussi créer des réactions de réarrangements entre les chaînes menant ainsi à la formation d'un réseau réticulé. Dans les deux cas, la dégradation conduit à la formation d'un char (couche carbonnée composée de produits de structure aromatique et de plus haute masse molaire donc non volatiles).

Comme le montre la Figure I- 2, la dégradation d'un polymère ne s'effectue pas forcément selon un seul mécanisme, mais peut être une combinaison de ces différents modes, comme nous le verrons dans le cas du PBT.

Lors des essais au feu, la pyrolyse d'un matériau peut être anaérobie (lorsque la flamme est bien développée), mais également aérobie avant ignition et lorsque la flamme s'éteint. En présence d'oxygène, les mécanismes de formation des radicaux sont les mêmes qu'énoncés précédemment, à savoir rupture de liaisons faibles sous l'effet de la chaleur. Ces radicaux ainsi formés vont alors subir une oxydation thermique, créant ainsi de nouveaux radicaux de faibles masses molaires, à l'origine de réactions successives de propagation, branchement et terminaison. Cette dégradation par thermo-oxydation est, pour certains polymères (ex : le PP), plus rapide que la décomposition par thermolyse, provoquant donc une diminution de la stabilité thermique du polymère [3]. En outre, elle induit la libération de radicaux très réactifs tels que les radicaux $H\cdot$ et $HO\cdot$.

Le PP et le PBT sont deux matrices dont le mode de dégradation thermique est différent de par leur structure, la première ne créant pas de résidu contrairement à la deuxième. Nous allons donc étudier en détail les mécanismes de dégradation que peuvent subir ces polymères sous l'effet de la chaleur dans des conditions aérobie ou anaérobie.

I.1. Mécanismes de dégradation thermique du polypropylène

Le polypropylène est une polyoléfine apolaire dont la structure est rappelée Figure I- 3.

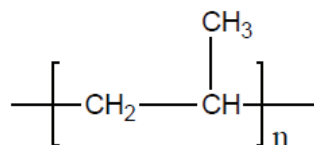


Figure I- 3 : Structure du PP.

Sa dégradation thermique, notamment grâce à l'analyse des produits de dégradation, a été largement étudiée [4-16]. Elle montre que les mécanismes de décomposition du polypropylène sont sensibles à l'atmosphère.

I.1.1. Dégradation anaérobie

Il est établi dans la littérature [8, 17, 18] que la dégradation thermique du PP sous atmosphère inerte se produit via un mécanisme en une étape sans laisser de résidu comme le montre la Figure I- 4.

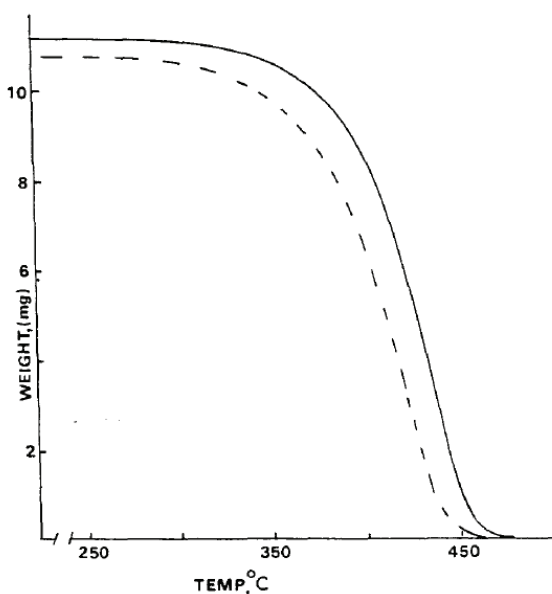


Figure I- 4: Courbes thermogravimétriques de la dégradation sous hélium du polypropylène atactique (—) et du polypropylène isotactique (- - -) [8].

Plus récemment, des études de la cinétique de dégradation du PP ont néanmoins montré que le mécanisme de décomposition du PP fait intervenir des réactions en plusieurs étapes

[19, 20]. Chrissafis *et al.* [20] ont réalisé la modélisation des courbes expérimentales obtenues par analyse thermogravimétrique sous N_2 . Les modèles cinétiques qui permettent la meilleure corrélation avec les résultats expérimentaux font intervenir un mécanisme de dégradation du PP en deux étapes autocatalytiques. La première étape est alors associée à une faible perte de masse initiale, et la seconde correspond à l'étape de décomposition principale du polypropylène. Il est à noter que dans cette étude, les auteurs ne proposent pas de mécanisme pour ces deux étapes de dégradation.

Un mécanisme de dégradation a toutefois été établi par Tsuchiya et Sumi [21], grâce à leur étude des produits de décomposition thermique du PP (plus de vingt produits), en réalisant des pyrolyses de ce polymère sous vide à des températures proches de 400°C. Le mécanisme de décomposition du PP proposé par Tsuchiya et Sumi a depuis été repris et détaillé par de nombreux autres auteurs [4, 6-10, 19, 22, 23]. Celui-ci peut être résumé par la Figure I- 5.

La première étape de décomposition thermique du PP est l'initiation (1). Cette réaction se fait principalement par scission aléatoire de la chaîne, conduisant à la formation de radicaux primaire (R_p) et secondaire (R_s). La formation de ces différents radicaux peut ensuite déclencher des réactions en chaîne via des transferts d'hydrogène inter ou intra-moléculaires (2, 3 et 4), ainsi que des ruptures par β -scission du radical tertiaire formé (5). Le radical majoritairement formé lors de la décomposition du polypropylène est le radical secondaire, puisqu'il est produit à la fois dans l'étape d'initiation, mais également suite aux coupures de chaîne du radical tertiaire [9, 17]. La formation du monomère est entraînée par les réactions de dépolymérisation (6 et 7).

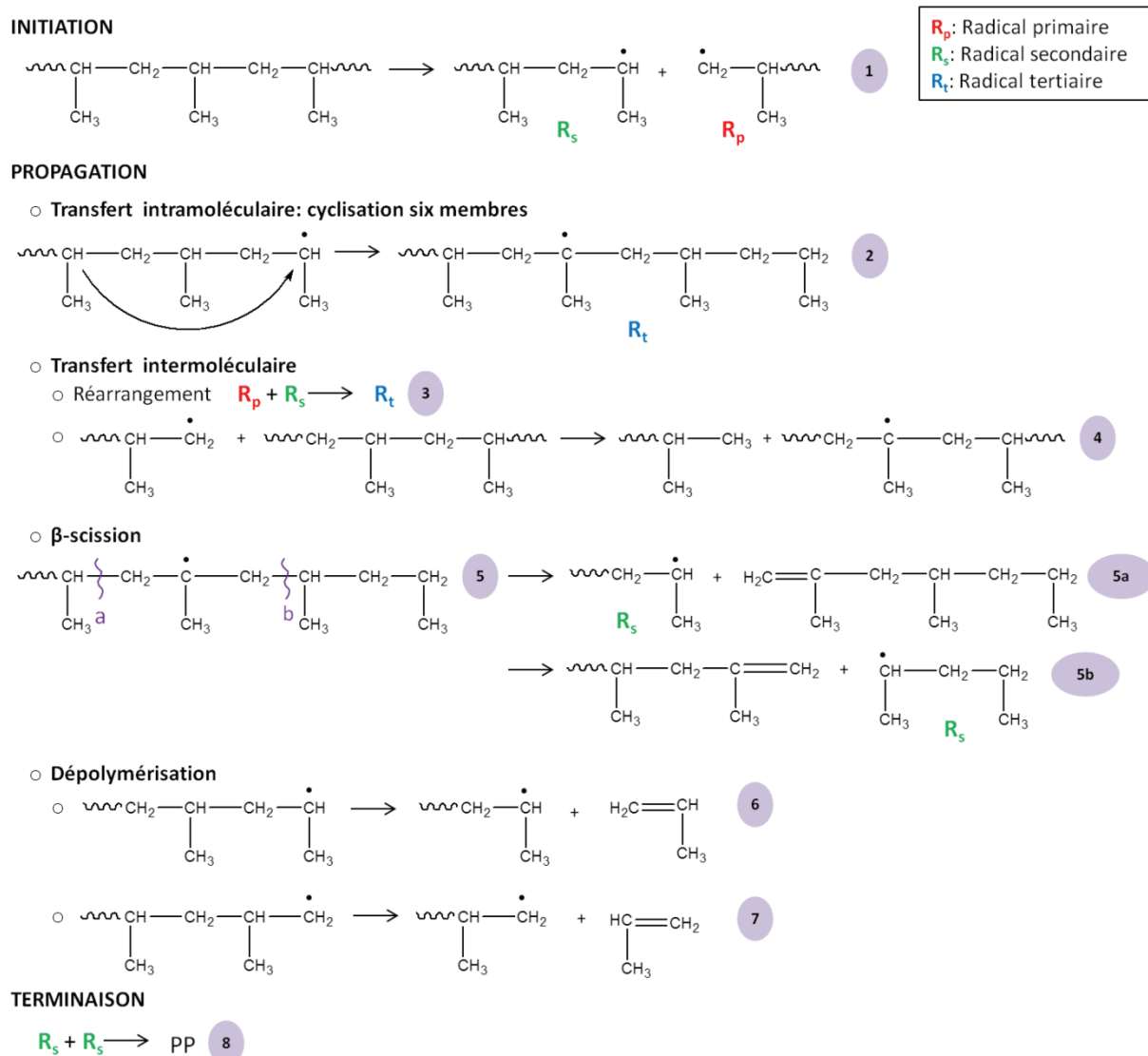


Figure I- 5: Décomposition thermique du polypropylène.

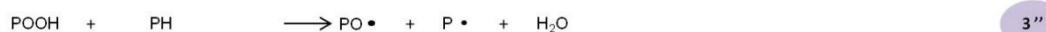
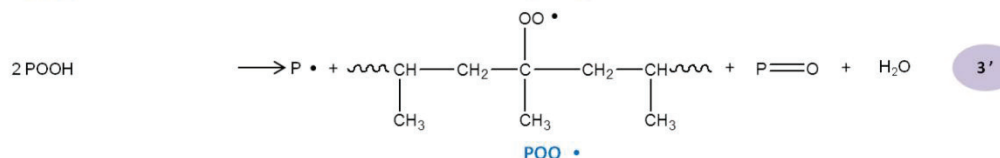
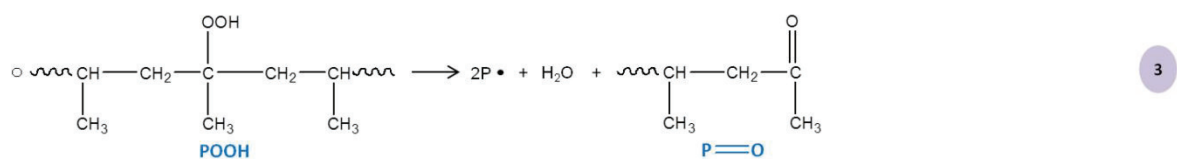
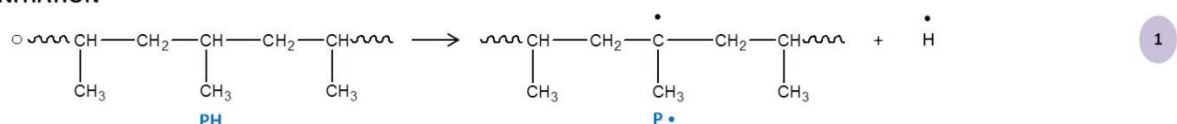
Les résultats d'analyses thermogravimétriques de plusieurs études [8, 11-17, 24-26] ont mis en évidence que la dégradation du PP est dépendante du type de polypropylène (atactique, isotactique, présence d'un compatibilisant...). En effet, selon la structure configurationnelle du PP, certains mécanismes (par exemple les transferts d'hydrogène) peuvent être facilités ou non, entraînant des cinétiques de pyrolyse différentes [8]. Elle dépend également classiquement de la vitesse de montée en température utilisée lors de l'essai. De manière globale, la décomposition du PP débute entre 250°C (pour un PP isotactique à 30°C/min [8]) et plus de 450°C (pour un PP contenant 5% de PP greffé anhydride maléique à 50°C/min [25]). La décomposition semble être complète, selon les conditions expérimentales, au minimum à partir de 415°C pour un PP à 2°C/min [19], au maximum à environ 550°C à 10°C/min [14, 25]. En moyenne, à 10°C/min, la température à laquelle se produit la vitesse maximum de perte de masse est d'environ 450°C.

I.1.2. Thermo-oxydation

De la même manière que sous atmosphère inerte, le mécanisme de dégradation du polypropylène en présence d'oxygène a été largement étudié. En effet, le polypropylène est très sensible à l'oxydation puisque l'oxygène va engendrer une dégradation précoce de la matrice que ce soit sous l'effet de la chaleur ou par photo-oxydation (ce qui lui vaut d'être formulé avec des stabilisants UV) [27-29].

Le mécanisme général de thermo-oxydation du polypropylène est, comme pour les autres polymères, une réaction radicalaire en chaîne comprenant les étapes d'initiation, propagation, branchement et terminaison. Le schéma général simplifié de ce mécanisme a été établi et validé par de nombreux chercheurs [19, 27, 29-33] (Figure I- 6).

INITIATION



PROPAGATION



TERMINAISON



Figure I- 6: Mécanisme général de thermo-oxydation du polypropylène.

Cependant, beaucoup de discussions ont été menées au sujet de la réaction détaillée de la thermo-oxydation du PP et notamment au sujet de l'étape d'initiation. Pour certains auteurs, cette première étape se produirait par une dépolymérisation due à la thermolyse du PP (1) [19, 27, 31], pour d'autres elle se produirait par une réaction directe de l'oxygène sur le polymère (2) [32]. Nous pouvons également citer le mécanisme « closed loop » [30, 33] dans lequel la formation de radicaux est uniquement due à la décomposition des hydroperoxydes par un mécanisme unimoléculaire (3) et/ou bimoléculaire (3' et 3''). En pratique, cela dépend des conditions dans lesquelles l'oxydation se produit : à haute température (supérieure à 250°C) la réaction (1) est favorisée alors que les réactions de décomposition des hydroperoxydes semblent s'effectuer à plus faible température (entre 80°C et 150°C après plus d'une heure) [30]. Par exemple, François-Heude *et al.* [34] ont récemment montré qu'à 140°C, contrairement à ce qu'ils ont pu observer sous air ou oxygène pure, aucun composé organique volatil n'était détecté sous azote. Ces résultats leur ont permis de supposer que la réaction (1) n'est pas suffisante à une telle température pour amorcer la dégradation du PP [34]. L'étude de ces volatils issus de la dégradation du PP sous atmosphère oxydante, a permis à ces auteurs de proposer des mécanismes de décomposition très détaillés de la matrice, et ainsi de mieux comprendre la formation des principaux produits de décomposition.

Etant donné le fait que les auteurs ne sont pas tous en accord sur l'amorçage de la dégradation, les réactions 3, 3' et 3'' peuvent apparaître comme étant des étapes de branchement faisant intervenir des réactions de β -scission.

En ce qui concerne l'analyse des courbes thermogravimétriques, les avis divergent également sur le nombre d'étapes ayant lieu lors de la décomposition de la matrice sous atmosphère oxydante. Certains s'accordent à dire que celle-ci se dégrade en une étape [14, 35, 36], alors que d'autres en proposent deux principales : la première correspond à la formation d'un résidu charbonné et la seconde à la dégradation de ce « char » [13, 19, 37].

Les courbes présentées Figure I- 7 montrent que, selon la vitesse de montée en température, la décomposition thermo-oxydative ne semble pas être la même.

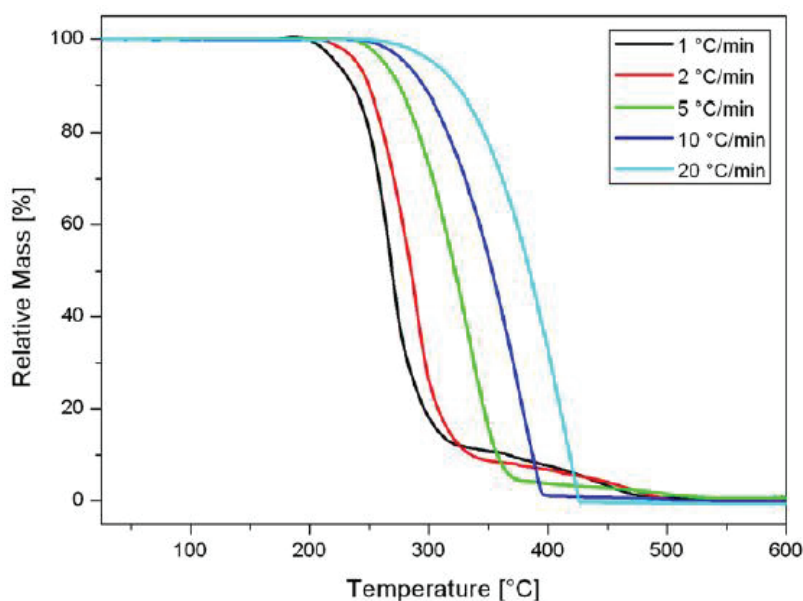


Figure I- 7: Courbes thermogravimétriques de la dégradation sous air du polypropylène [19].

En effet, Lecouvet *et al.* [19] ont montré que, pour une faible vitesse de montée en température (1°C/min), un résidu d'environ 12% est formé après la première étape de décomposition. Si la vitesse de chauffe augmente, la formation du résidu charbonné va être empêchée et les courbes thermogravimétriques n'afficheront qu'une étape de décomposition. Lecouvet *et al.* ont également tenté de modéliser la dégradation thermo-oxydative du PP s'effectuant en analyse thermogravimétrique (de 25 à 600°C à différentes vitesses de chauffe). Ils ont choisi pour cela un schéma faisant intervenir deux étapes de dégradation ayant chacune une réaction compétitive (soit 4 réactions au total). Au vu de leurs résultats pour de telles températures, ils ont estimé que les premières réactions en compétition étaient celles de la formation des hydroperoxydes et de leur décomposition par mécanisme bimoléculaire. Les deux dernières réactions compétitives correspondraient, quant à elles, aux réactions d'oxydation du résidu préalablement formé.

Pour ce qui est des températures caractéristiques de la thermo-oxydation du PP, il faut noter que les analyses thermogravimétriques montrent globalement que la dégradation du polymère débute à des températures plus faibles que sous atmosphère inerte (environ 85°C en moyenne de moins sous air) [12-16, 19]. De plus, la vitesse de perte de masse maximum va être atteinte, quant à elle, aux alentours de 315°C en moyenne (pouvant aller de 298°C à une vitesse de montée en température de 10°C/min [15], à environ 390°C sous air à 20°C/min [12]).

Ces derniers exemples montrent bien que les étapes d'initiation de la dégradation par thermo-oxydation peuvent être en compétition et sont dépendantes des conditions d'oxydation.

I.1.3. Produits de décomposition

Tous les auteurs ayant étudié le mécanisme de dégradation du polypropylène, ne semblent pas être d'accord sur l'abondance relative des produits formés. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, certaines voies de dégradation semblent être prédominantes selon les conditions expérimentales utilisées, comme par exemple la température à laquelle la pyrolyse est étudiée, le temps de pyrolyse, la technique et l'atmosphère utilisée pour les analyses des composés organiques volatils [4, 8, 9, 21, 29, 32, 34]. Globalement, les principaux produits de dégradation peuvent être résumés dans le Tableau I- 1 suivant :

Tableau I- 1: Principaux produits de dégradation du polypropylène

	Sous atmosphère inerte	Sous atmosphère oxydante
Produits de dégradation	<ul style="list-style-type: none"> • Pentane ^{a, b, c} • 2-méthyl-1-pentène ^a • 2, 4-diméthyl-1-heptène ^{a, b} • Propène ^{b, c} • Propane ^{b, c} • 2,4,6,8-tetraméthyl-1-undecène ^b • Méthane ^c • Ethène ^c • Ethane ^c • Isobutane ^c • Isobuthylène ^c • Butane ^c • Pentène ^c • 2-pentène ^c • ... 	<ul style="list-style-type: none"> • Acétone ^{d, e} • Acide acétique ^{d, e} • Méthanol ^d • Eau ^d • Dioxyde de carbone ^{d, e} • Monoxyde de carbone ^{d, e} • 2, 4-pentanedione ^e • Acétaldéhyde ^e • Formaldéhyde ^e • Méthylpropénal ^e • γ-lactone ^f • ester ^f • ...

^a : [3] ; ^b : [9] ; ^c : [4] ; ^d : [29] ; ^e : [34] ; ^f : [32]

Les produits de décomposition du polypropylène sont donc principalement des hydrocarbures aliphatiques (surtout insaturés), et, en présence d'oxygène, des aldéhydes et des cétones, ainsi que quelques acides gras volatils et aromatiques. Finalement, comme nous l'avons vu, le PP se décompose dans certaines conditions en formant un résidu

charbonné, mais celui-ci n'est pas stable thermiquement et se dégrade à relativement basse température (environ 500°C sous air).

I.2. Mécanisme de dégradation thermique du PBT

Le mécanisme de dégradation thermique du PBT est différent de celui du PP de par leurs structures distinctes, puisque le PBT va être capable de légèrement charbonner. Le PBT est un polymère polaire de la famille des polyesters semi-aromatiques. Sa structure est représentée Figure I- 8.

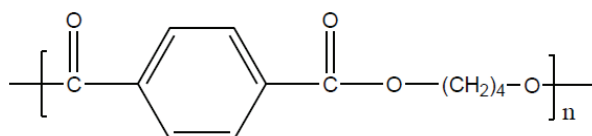


Figure I- 8 : Structure du PBT.

I.2.1. Thermo-dégradation

Tout comme pour le polypropylène, le mécanisme de dégradation du PBT a grandement été étudié [38-43]. Les analyses thermogravimétriques sous atmosphère inerte ont montré que la thermolyse de ce polyester se réalise en une étape principale (Figure I- 9) avec formation d'un léger résidu (environ 5,6%*m* en moyenne) [39, 44-47].

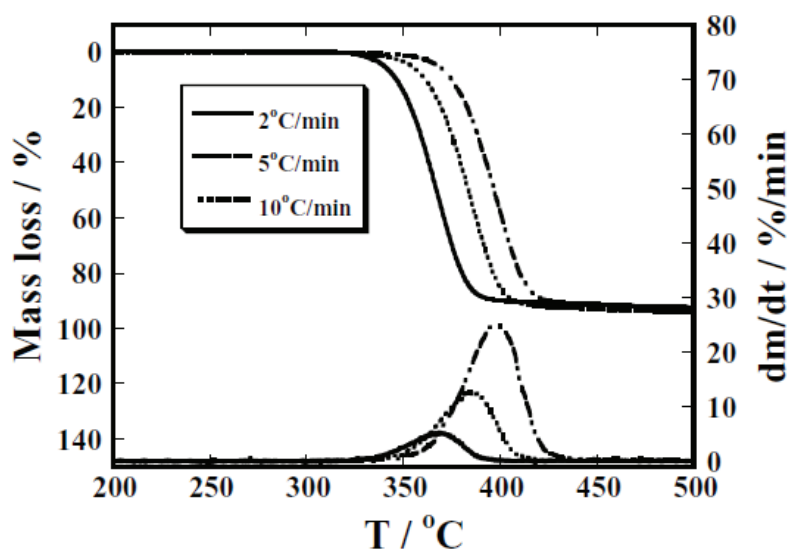


Figure I- 9: Courbes thermogravimétriques de la dégradation du polybutylène téréphtalate et leurs dérivées sous N₂ sec [48].

La dégradation du PBT a lieu entre 300°C et 450°C avec un maximum vers 400°C [48, 49].

En ce qui concerne le mécanisme de thermolyse du PBT (Figure I- 10), il semble que celui-ci s'initie par des réactions de transfert d'hydrogène induisant une scission de la liaison ester via un état de transition cyclique à six membres (rupture hétérolytique). Ensuite, à plus haute température, un mécanisme de rupture aléatoire des macromolécules formées a lieu par clivage des liaisons alkyl (1) ou alcy (2), toujours accompagné d'un transfert d'hydrogène.

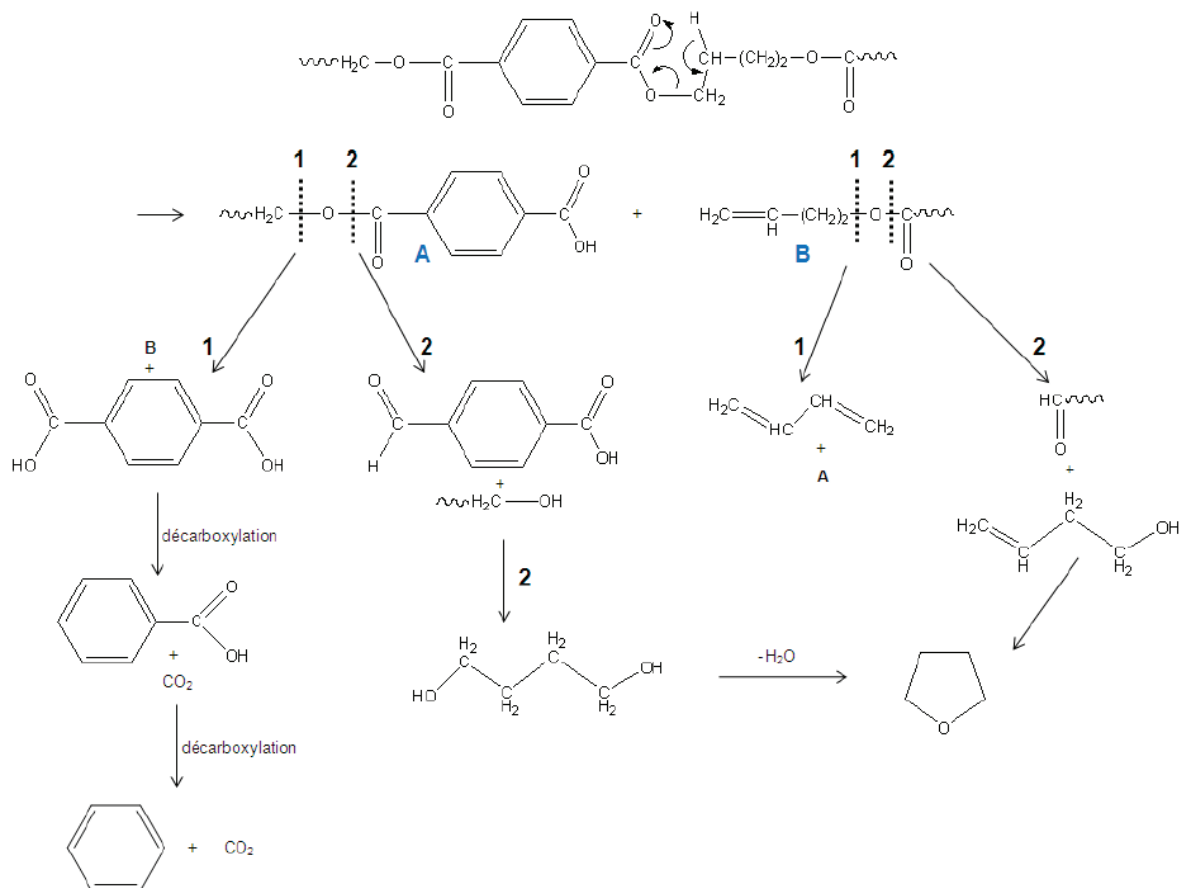


Figure I- 10: Mécanisme global de dégradation par thermolyse du PBT établi d'après la littérature [38-40, 43].

En outre, certains chercheurs ont étudié la thermo-oxydation du PBT. C'est notamment le cas de Botelho *et al.* [42], qui étudièrent la dégradation sous atmosphère oxydante du dibenzoate de butylène glycol, molécule modèle du PBT, et de Carroccio *et al.* [41] qui ont analysé les produits de thermo-oxydation du polyester par spectrométrie MALDI-TOF. Le mécanisme proposé par ces derniers auteurs est donné Figure I- 11.

De la même manière que pour les autres polymères, l'oxygène va réagir sur la chaîne pour former des hydroperoxydes (ici après transfert d'un hydrogène en α de l'ester) qui finiront par se décomposer pour former des radicaux plus stables (I sur Figure I- 11). Ensuite,

s'enchaîneront des ruptures homolytiques de part et d'autre du carbone adjacent à la fonction ester (clivage 1 et 2 sur Figure I- 11), suivies d'une décarboxylation et parfois même d'une réticulation.

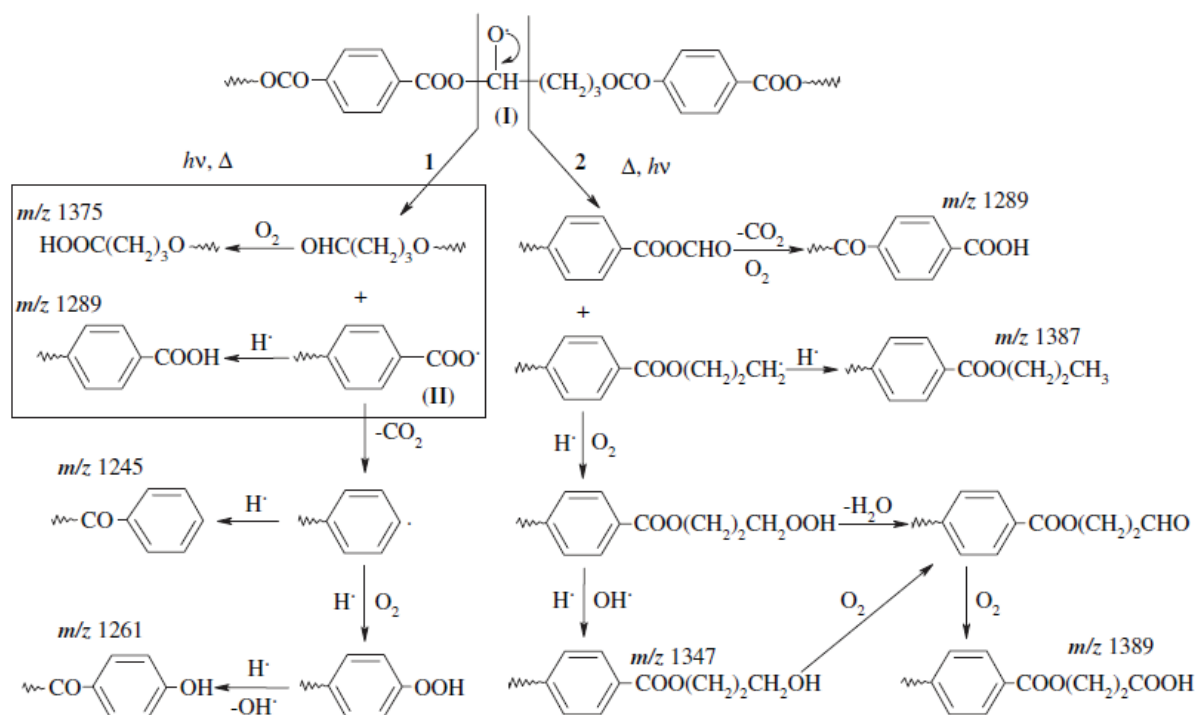


Figure I- 11 : Mécanisme de thermo-oxydation du PBT [41].

En analyse thermogravimétrique, le PBT semble se dégrader sous atmosphère oxydante en deux étapes principales sans laisser de résidus. La première étape s'effectue entre 300°C et 400-450°C, ce qui correspond vraisemblablement à la dégradation du PBT. La deuxième se produit entre 400-450°C et 550°C et correspond à la dégradation du résidu formé après la première étape [50-52].

I.2.2. Produits de décomposition

Les auteurs ayant étudié la dégradation thermique du PBT semblent être en accord avec le fait que les produits majoritairement formés par les mécanismes présentés précédemment sont le butadiène et le tétrahydrofurane (THF). A cela, certains ajoutent, dans le cas de la thermolyse, la présence de monoxyde et dioxyde de carbone, d'acide benzoïque, de toluène ou encore de benzène, ainsi que d'autres dérivés d'ester d'après leurs résultats obtenus par spectrométrie infrarouge ou spectrométrie de masse. Dans le cas de la thermo-oxydation, les produits seront des anhydrides, des acides carboxyliques et dérivés, ainsi que des alcools et du dioxyde de carbone.

I.3. Comportement au feu des polymères

Une fois le matériau polymère dégradé comme expliqué précédemment, une inflammation peut avoir lieu. En effet, les gaz libérés lors de cette décomposition, sont pour la plupart, des gaz combustibles. Si la concentration en oxygène dans l'air, la concentration en gaz combustibles, ainsi que la température sont suffisants, une réaction exothermique aura lieu entre gaz et oxygène. Cette réaction libère alors suffisamment d'énergie pour qu'une flamme apparaisse. Cette flamme est entretenue tant que la chaleur rétrocedée au polymère (en plus d'une autre source de chaleur, comme celle provenant d'un cône calorimètre par exemple) est assez élevée pour entretenir une production suffisante de gaz combustibles [2, 3, 53, 54]. Ceci est illustré par le triangle du feu [55] (Figure I- 12).

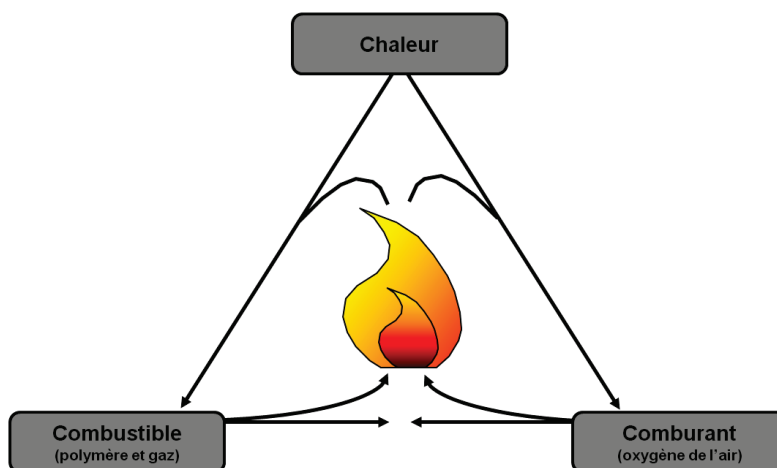


Figure I- 12 : Triangle du feu.

L'ignition n'est cependant pas forcément auto-induite par l'élévation de la température lors de l'oxydation des gaz (température d'auto-ignition). Elle peut en effet être provoquée par une source extérieure telle qu'une flamme, une étincelle ou encore par transfert de chaleur (point éclair) [2, 49].

Une fois cette inflammation établie, il se peut que le feu se propage. En effet, comme nous l'avons vu précédemment Figure I- 1, un matériau polymère soumis à une source de chaleur est susceptible de s'enflammer, via des transferts convectifs, conductifs ou radiatifs. La flamme étant elle-même une source de chaleur pour les matériaux avoisinants, elle peut alors entraîner la dégradation du polymère, sans qu'il n'y ait même de contact direct avec lui. Cette propagation est très dépendante de la nature du matériau mais aussi de la manière dont la flamme est orientée. En effet, si le matériau est capable de charbonner, les transferts thermiques et gazeux seront limités entre le combustible et la source de chaleur, perturbant

ainsi le triangle du feu et limitant sa propagation. Si la flamme se propage de manière verticale ascendante, elle se propagera plus vite que de manière horizontale ou verticale descendante [2].

Le schéma général de la combustion peut être résumé par la Figure I- 13.

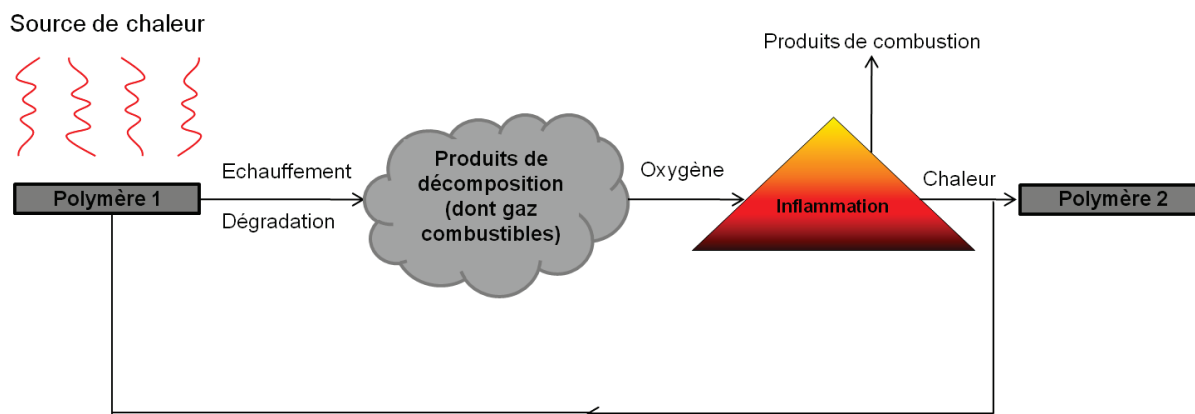


Figure I- 13: Principe général de la combustion des polymères et de propagation à un autre polymère.

Certaines mesures permettent de donner des indications sur le comportement au feu des matériaux. Ainsi, l'indice limite d'oxygène (LOI) ou encore le classement au test d'inflammabilité UL-94, sont des valeurs couramment mesurées dans l'industrie. Dans la littérature nous pouvons également trouver comme grandeur caractéristique de la combustion des polymères, leur énergie de combustion complète, définie par l'EHCC (Effective Heat of Complete Combustion). Pour les grandeurs que nous présentons ici, l'aptitude à la combustion d'un polymère est d'autant plus élevée que l'EHCC est élevée, et le LOI est faible. Pour le test UL-94, le classement V0 est le meilleur qu'un matériau puisse obtenir, et HB le moins bon.

Le polypropylène est donc l'un des polymères dont l'inflammabilité est la plus élevée comme le montre le Tableau I- 2.

Tableau I- 2: Données représentatives du comportement au feu de quelques polymères [49, 55-57].

	$T_{\text{auto-ignition}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{éclair}} (^{\circ}\text{C})$	EHCC (kJ/g)	LOI (%v)	UL-94
PE	350	340	40,3	17	HB
PP	350	320	41,9	17	HB
PET	480	440	18	20	HB
PBT	350	>400	21,7	23	HB
PS	490	350	27,9	18	HB
PVC rigide	450	390	9,3	45	V0
PA6	450	420	25,8	24	HB
PMMA	430	300	24,8	17	HB

II. Ignifugation des polymères

II.1. Généralités

L'ignifugation des polymères semble indispensable pour répondre aux normes de sécurité. Pour cela, le triangle du feu représenté par la Figure I- 12 se doit d'être interrompu, en agissant sur le polymère combustible. Différentes méthodes sont possibles pour rendre un matériau ignifuge : soit par une modification chimique du polymère, soit par l'ajout d'additifs tels que les retardateurs de flamme (RF) [54, 58, 59] ou encore par dépôt d'un « coating » en surface du matériau. L'ajout de RF par voie additive est le mode d'ignifugation le plus employé car généralement moins coûteux que la modification du polymère.

Selon sa nature, le retardateur de flamme pourra agir :

- soit en phase condensée, via des réactions endothermiques « refroidissant » le matériau environnant, ou grâce à la création d'une couche carbonée, qui permet la diminution de la quantité de combustible alimentant la flamme, et une fois la structure de cette couche adéquate, permet également de limiter les transferts thermiques de la flamme vers la phase condensée,
- soit en phase gazeuse, via des réactions de piégeage des radicaux de haute énergie tels que $H\bullet$ et $HO\bullet$ ou par simple dilution des gaz combustibles,
- soit les deux, voire en réduisant le flux de chaleur absorbé, en augmentant la conductivité thermique des matériaux ou encore par promotion du « dripping » utile pour répondre à certaines normes.

Les retardateurs de flamme vont donc perturber le processus de dégradation en agissant par voie physique et/ou chimique.

Le Tableau I- 3 présente les différents RF couramment utilisés et leurs modes d'action.

Tableau I- 3 : Les principaux systèmes retardateurs de flamme (RF) et leurs modes d'action [55, 60, 61].

Type de RF	Exemples	Principaux mode d'action
Halogénés	<ul style="list-style-type: none"> • Tétrabromobisphenol A (TBBPA aromatique) • Hexabromocyclododécane (HBCD cycloaliphatique) • Les polybromodiphényléther • Anhydride tétrabromophtalique 	<ul style="list-style-type: none"> • Inhibition de la flamme par piégeage des radicaux libres ($H\bullet$ et $HO\bullet$)
Phosphorés	<ul style="list-style-type: none"> • Phosphore rouge • Phosphates (Polyphosphate d'ammonium, APP, inorganique ou triphénylphosphate, TPP, organique) • Phosphonate, (diméthylphosphonate de méthyle, DMMP) • Phosphinates • ... 	<ul style="list-style-type: none"> • Formation des radicaux $PO_2\bullet$, $PO\bullet$, $HPO\bullet$ pour inhibition de la flamme • Formation d'une couche carbonée • Production d'acide, d'anhydride et d'eau • Dilution de la phase gazeuse
Azotés	<ul style="list-style-type: none"> • Mélamine et dérivés 	<ul style="list-style-type: none"> • Dilution de la phase gazeuse par production de NH_3 • Diminution de la température par sublimation • Création d'un résidu
Siliciés	<ul style="list-style-type: none"> • Silicones • Silices • Silicates • Organosilanes 	<ul style="list-style-type: none"> • Promotion d'une couche protectrice • Augmentation de l'isolation thermique
Minéraux	<ul style="list-style-type: none"> • Hydroxydes métalliques (Aluminium tri-hydroxyde, ATH) • Borates (Borate de Zinc, BZn) • Hydroxycarbonates (magnésite) 	<ul style="list-style-type: none"> • Dilution de la phase gazeuse par libération d'eau et de CO_2 • Formation d'une couche barrière céramisée • Diminution de la température par décomposition
Nanoparticules	<ul style="list-style-type: none"> • Argiles (montmorillonites, MMT) • Fibres (nanotubes de carbone) • POSS 	<p>Selon la charge :</p> <ul style="list-style-type: none"> • Formation d'un char et amélioration de sa tenue permettant la diminution des transferts thermiques au sein du polymère • Augmentation de la stabilité thermique

Les retardateurs de flamme halogénés peuvent également avoir une action physique de dilution de la phase gazeuse et de catalyse de formation d'une couche barrière [55]. Malgré leur efficacité avérée, ces types de retardateurs de flamme sont pointés du doigt depuis une quinzaine d'années en raison de leur impact toxicologique et environnemental. Certains produits ont été retirés du marché et la tendance est à leur remplacement progressif.

Les RF phosphorés sont plus efficaces pour la création d'un « char » dans les matrices contenant de l'oxygène dans la structure (cellulose, polyesters...). Ils sont souvent associés

aux composés azotés avec lesquels il y aurait un effet de synergie. C'est-à-dire que, l'amélioration du comportement au feu conférée par ce mélange de RF, est plus importante que celle qui devrait être obtenue si les effets individuels de ces RF étaient sommés, ce qui n'est toutefois pas une généralité. Il existe, par ailleurs, des composés phosphore-azote comme les phosphazènes qui permettent d'obtenir ces effets de synergie, notamment dans le PBT [62].

En outre, les retardateurs de flamme peuvent également être combinés afin de créer des systèmes intumescents, comme par exemple les mélanges polyphosphate d'ammonium (APP)/pentaérythritol (PER) et dérivés de mélamine, souvent utilisés dans le PP [54, 63]. Le principe de ces systèmes est de former un « char » expansé. Pour cela, la source d'acide (telle que APP) et l'agent de charbonnement (tel que des composés polyhydriques comme par exemple le PER ou le PA6) vont réagir permettant la formation d'esters qui seront alors susceptibles de se déshydrater, et ainsi conduire à la formation de la couche charbonnée. Les gaz non combustibles libérés par l'agent de gonflement (comme par exemple la mélamine), ainsi que ceux produits lors de la réaction de charbonnement, vont permettre l'expansion de la couche, formant ainsi une sorte de mousse, très isolante.

Pour la suite, nous nous intéresserons plus particulièrement à l'ignifugation du polypropylène et du polybutylène téréphtalate par des composés phosphorés et des charges minérales.

II.2. Ignifugation du PP

Comme nous avons pu le voir précédemment, le polypropylène est un polymère qui ne charbonne pas et est l'un des polymères dont l'inflammabilité est la plus élevée. Son ignifugation n'est donc pas évidente et il faut souvent lui ajouter un pourcentage non négligeable de systèmes retardateurs de flamme pour obtenir des propriétés feu convenables.

II.2.1. Influence des charges minérales

L'influence de l'ajout de charges sur la stabilité thermique du polypropylène a été largement étudiée dans la littérature [11-13, 16, 64-67] à l'aide de l'analyse thermogravimétrique. Globalement, toutes ces études ont montré que l'ajout de charges augmente la stabilité thermique du polypropylène sous atmosphère inerte et souvent même davantage sous atmosphère oxydante. La raison de cette amélioration dépend du type de charges introduites au sein de la matrice. Les mécanismes impliqués peuvent être :

- la diminution de la diffusion d'oxygène au sein du matériau sous atmosphère oxydante comme par exemple dans les cas des montmorillonites exfoliées qui permettent de diminuer la perméabilité du matériau [12]
- la diminution des transferts de masse due à la présence de chaînes polymères fortement liées autour de la charge (entraînant une restriction de la mobilité des chaînes) [68].

Il semble que dans le cas de l'ajout de nanoparticules sphériques de silice (SNP) obtenues par des réactions de sol-gel [16], la stabilisation du polymère soit due à la grande surface spécifique des charges ($70\text{m}^2/\text{g}$). Grâce à cette large surface, les hydroxyles qu'elle possède permettraient plus aisément l'adsorption des radicaux de décomposition. Ainsi, sous atmosphère oxydante (Figure I- 14), avec 5%*m* de silice (PP/5% SNP) sans compatibilisant, la température à la vitesse maximum de perte de masse est améliorée de 40°C , et de 70°C lorsque le PP-g-MA est ajouté (PP/PPgMA/5% SNP). Plus il y a de charges et mieux elles sont dispersées, plus il y aura de sites capables d'adsorber les produits de décomposition. Ceci est moins visible sous atmosphère inerte (avec pour 5%*m* de silice une différence maximum de 14°C entre PP et PP/PPgMA/5% SNP), les produits de décomposition étant différents en présence d'oxygène.

Cette augmentation de la stabilité thermique à l'aide, par exemple, de compatibilisant comme le PP-g-MA, a plusieurs fois été observée pour les composites contenant uniquement des charges [11, 12, 16]. Lorsqu'il s'agit de charges lamellaires, l'exfoliation joue un rôle important pour les propriétés barrières du matériau. Ainsi, la diffusion des gaz (et surtout d'oxygène) à travers le polymère est limitée et la stabilité thermique est augmentée [12, 69].

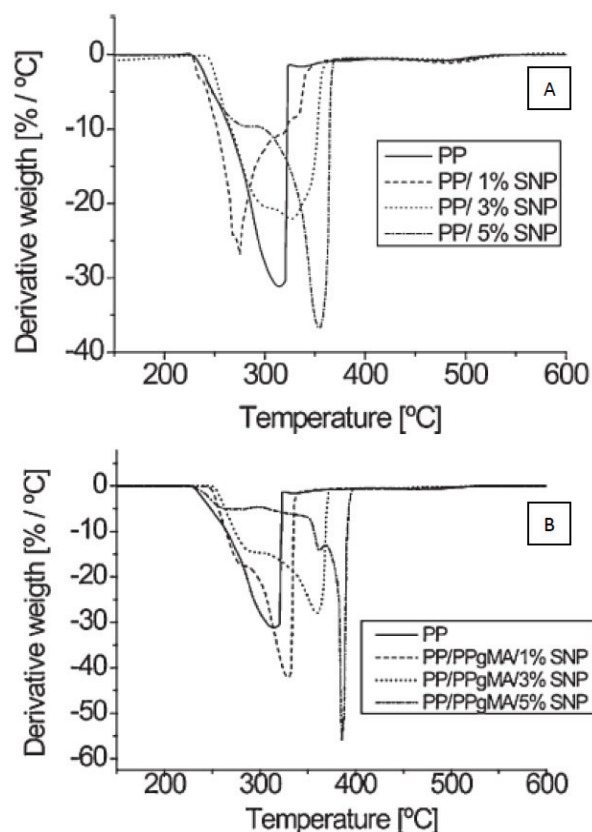


Figure I- 14 : Courbes DTG de nanocomposites PP/silice sphérique (SNP) pour différents taux de charges (1%, 3% et 5%*m*) sous air A, sans compatibilisant et B, avec compatibilisant [16].

A des échelles plus grandes (c'est-à-dire sur des échantillons massifs étudiés par cône calorimétrie par exemple), il peut également y avoir une influence sur les échanges thermiques grâce à la présence d'une couche barrière qui se forme au fur et à mesure de la dégradation du polymère. Les essais réalisés par analyse thermogravimétrique sont différents des essais au cône calorimètre, puisque que dans le second cas, la dégradation du matériau se fait depuis la face supérieure jusqu'à la face inférieure. La Figure I- 15 illustre l'influence que peut avoir des charges de type silice sur le comportement au feu du PP au cône calorimètre. Ces résultats montrent qu'avec seulement 10%*m* de silice, le débit calorifique du matériau (pic de HRR) peut être diminué de plus de 25% suivant le type de silice. Gilman et Kashiwagi [68, 70] montrent que l'amélioration la plus importante est obtenue avec le gel de silice, dont le volume poreux est important. Une telle silice peut visiblement retarder les transferts de masse en bloquant dans ses pores les macromolécules de PP et les produits de décomposition thermique. En outre, selon la silice introduite, la viscosité du matériau ne sera pas la même. Cette viscosité peut avoir un rôle majeur dans la formation d'une couche protectrice contre les flux de chaleur, notamment par accumulation des charges à la surface du matériau (Cf. III.1).

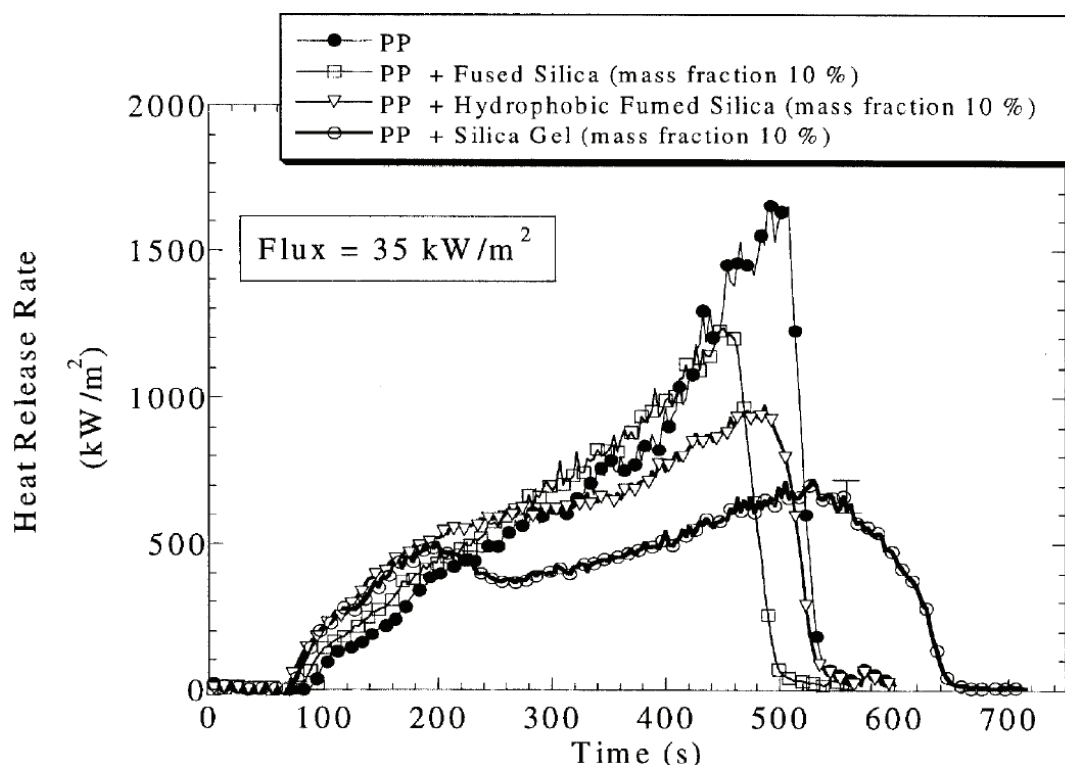


Figure I- 15 : Comportement au feu des composites PP/silices, obtenu au cône calorimètre à 35kW/m² : influence du type de silice [68, 70].

Les charges (de tailles et/ou de formes différentes comme par exemple une charge sphérique et une charge lamellaire) peuvent également être associées et agir en synergie afin d'améliorer le comportement au feu des matériaux. Cependant, Zhu *et al.* [66], qui ont greffé de la montmorillonite sur la silice par voie sol-gel en catalyse acide, ont montré que la silice pouvait permettre l'amélioration de la stabilité thermique, ainsi que la diminution des fumées, grâce à sa porosité. Les résultats en ATG seront meilleurs si la silice est greffée sur la charge lamellaire que si les MMT sont seules dans le PP (avec une différence de 9°C sur la température à la vitesse maximum de perte de masse), mais la diminution du débit calorifique au cône sera moins importante (50% avec l'ajout de MMT seul, contre seulement 3% lorsque la silice est greffée sur l'argile).

Finalement, il semble que l'amélioration du comportement feu au cône procurée par des charges soit principalement due à des mécanismes physiques en phase condensée, avec, dans le cas des silices et des argiles, l'accumulation des charges en surface créant une couche protectrice. Cette accumulation peut être due à plusieurs facteurs : l'ablation du polymère en surface par décomposition lors de la combustion ou encore la migration des charges, qui seront influencés par la viscosité (présence de bulles) [71].

II.2.2. Utilisation de systèmes intumescents

Bien que l'ajout de charges inertes seules semble avoir un impact non négligeable sur l'amélioration du comportement au feu au cône calorimètre, cela n'est pas suffisant pour répondre à d'autres tests comme les tests d'inflammabilité. Il est donc nécessaire d'y ajouter d'autres composés, tels que les composés phosphorés, pour obtenir des propriétés au feu convenables à tout point de vue (c'est-à-dire aussi bien en terme d'inflammabilité que de comportement au cône calorimètre par exemple).

Certains composés, comme par exemple le phosphore rouge, ont été utilisés pour l'ignifugation du PP, notamment dans le domaine du textile [24]. Depuis quelques années, l'amélioration du comportement au feu du polypropylène est plutôt basée sur l'ajout d'APP, et plus particulièrement en association avec des composés azotés et agents de synergie pour former des systèmes intumescents [35, 36, 72-79]. Dans la plupart des travaux recensés, l'ajout de composés phosphorés seuls est rare. En effet, la matrice de polypropylène ne contenant pas d'oxygène, il est dès lors difficile de faire charbonner la matrice par le biais de tels composés. C'est pourquoi, les systèmes intumescents sont très employés dans cette matrice. Quelques-uns de ces systèmes sont présentés dans le Tableau I- 4.

Tableau I- 4 : Systèmes retardateurs de flamme utilisés dans la littérature pour l'ignifugation du PP.

Référence	Composé phosphoré	Composé azoté	Agent de synergie	Taux d'incorporation optimal (%m)
[36]	APP			30
[72]				25
[74]	APP modifié par silane azoté 			20
[77]	APP	PER	Hydroxystannate de zinc (ZHS)	25 (dont 1%m de ZnH)

De tels systèmes permettent d'obtenir des LOI de plus de 30%v et d'atteindre le classement V-0 à l'UL-94. Cependant, ces résultats sont obtenus pour des formulations contenant au minimum 20%m du système retardateur de flamme. Par exemple, très récemment, un LOI de 39,8 %v a été atteint pour une formulation contenant 30%m d'un système APP/PSP/CFA (Cf. structures Figure I- 16) dans un rapport molaire 6/3/2. En outre, ce matériau permet une

diminution au cône calorimètre (à 50kW/m²) du pic de débit calorifique (pHRR) et de la chaleur totale dégagée (THR), d'environ 91% et 71% respectivement. En outre, après 900 secondes d'exposition de ce matériau au cône calorimètre, il reste 63%_m de matière en phase condensée [79].

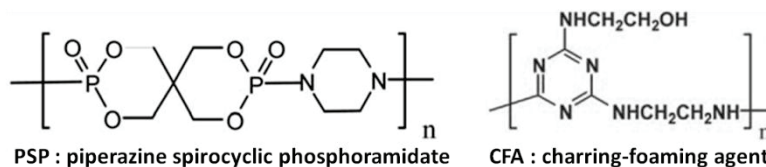


Figure I- 16 : Structures du PSP et CFA [79].

Comme présenté Tableau I- 4, certains systèmes comprennent un agent de synergie. Le but de ces agents va être d'une part, de catalyser la déshydrogénation de l'agent de charbonnement et/ou d'autre part, de stabiliser le char. Ainsi, dans le cas du mélange PP/APP/PER/ZnH, le pHRR et le THR à 50kW/m², seront réduits respectivement de 65% et 26% avec un taux de résidu de 47%_m. Les résultats aux tests d'inflammabilité sont quant à eux de 32%_v pour le LOI, avec un classement V-0 à l'UL-94.

En outre, pour renforcer la cohésion du char, et parfois même pour diminuer le taux d'ignifugeant incorporé, d'autres charges peuvent être combinées avec les composés phosphorés et les systèmes intumescents [11, 37, 80-85]. Ye *et al.* [80], et Gao *et al.* [84] l'ont respectivement prouvé avec l'ajout de silice et de silice compatibilisée à l'aide d'un silane dans des systèmes intumescents. Dans les deux cas le classement V-0 est atteint avec les quantités optimales de silice introduites. Pour Ye *et al.*, il suffit d'ajouter 0,5%_m de silice associée à 24,5%_m d'ignifugeant P-N pour obtenir un LOI de 38%_v. Pour le second groupe d'auteurs, l'optimum est obtenu avec 5,5%_m de silice modifiée combinée à 14,5%_m d'un mélange IFR (APP modifié+dérivé de triazine). Dans les deux cas, les courbes obtenues (Figure I- 17 et Figure I- 18) ont toutes les deux la forme représentative de matériaux qui charbonnent, avec la stabilisation de la chaleur dégagée et une diminution plus importante du pHRR en comparaison avec les systèmes intumescents utilisés sans charge (d'environ 25% dans les deux cas). Par ailleurs, les chars formés sont plus compacts en présence de silice, même s'ils semblent se fissurer au cours de la combustion dans le cas de la silice modifiée.

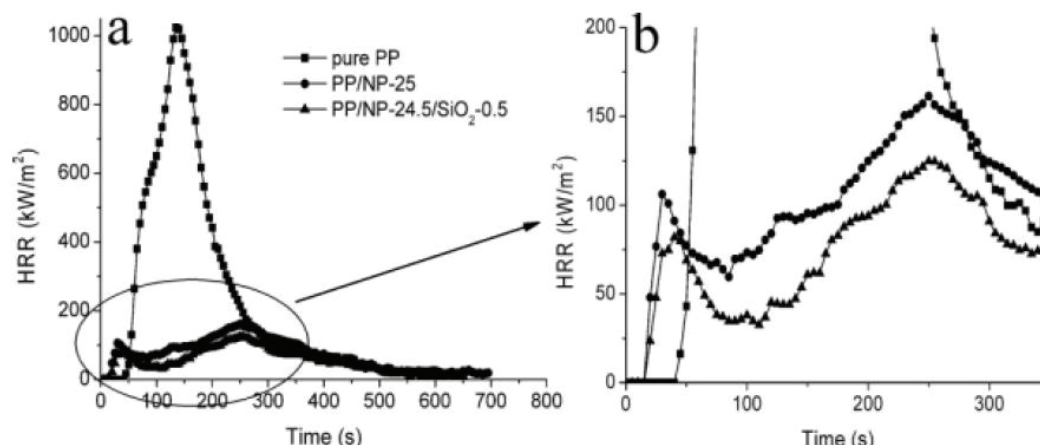


Figure I- 17 : Courbes HRR des mélanges de Ye *et al.* [80].

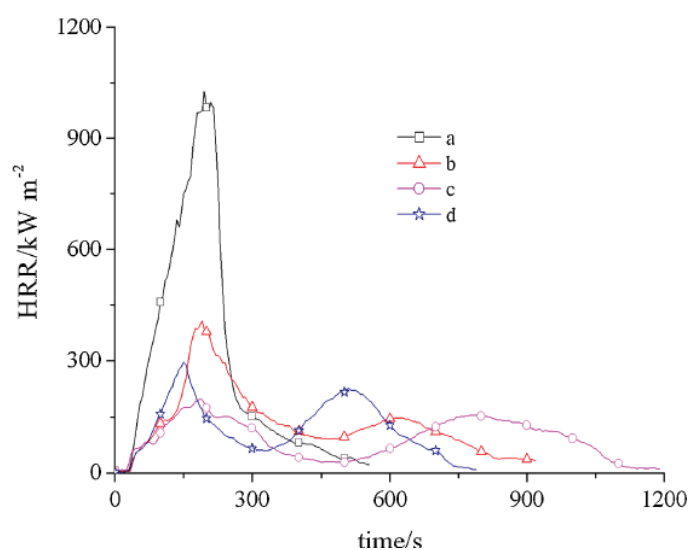


Figure I- 18 : Courbes HRR des mélanges de Gao *et al.* [84], avec (a) PP, (b) PP-IFR 20%, (c) PP-IFR-polysiloxane 20% et (d) PP-IFR-silice modifiée 20%.

Ces derniers types de formulations, avec agents de renforcement du char, présentent toutefois un optimum d'incorporation : en deçà et au-dessus d'une certaine valeur (dépendante notamment du type de charges) les propriétés au feu seront moins bonnes. Par exemple, avec un taux de silices trop élevé (tel que 3%*m* associé à l'ignifugeant P-N dans le PP pour Ye *et al.* [80]), l'expansion du char sera perturbée et la couche intumescence sera moins efficace.

Pour conclure sur l'ignifugation du PP, il a été mis en évidence que l'ajout de charges inertes seules ne permet pas d'atteindre des propriétés au feu convenables. Elles peuvent cependant être utilisées en association avec des systèmes intumescents pour améliorer la cohésion du char. Les taux de systèmes retardateurs de flamme doivent être suffisamment élevés (>20%*m*, avec des taux de phosphore avoisinants les 5%*m*) pour permettre l'ignifugation du PP.

II.3. Ignifugation du PBT

Historiquement les composés bromés ont été très utilisés pour l'ignifugation du PBT, et notamment en synergie avec du trioxyde d'antimoine [62]. La plupart des études actuelles portent sur le remplacement de ces composés halogénés par des composés phosphorés.

II.3.1. Influence des charges minérales

Peu d'études ont été menées sur l'ajout de charges inorganiques inertes comme ignifugeant pour le PBT. Certaines parlent tout de même de l'effet d'argiles lamellaires comme les MMT ou les sépiolites, ou encore de l'introduction de fibre de verre.

Les résultats ATG ont montré qu'avec l'utilisation d'argiles, la stabilité thermique du PBT est très peu modifiée. En effet, il est expliqué dans la littérature que de telles charges vont avoir deux effets antagonistes [86, 87] :

- elles peuvent catalyser la décomposition de la matrice à cause de l'eau qu'elles sont susceptibles de contenir ou des sites hydroxyles qu'elles contiennent (Figure I- 19)
- elles peuvent maintenir les produits de décomposition du PBT au sein de leurs feuillets, diminuant ainsi le maximum de perte de masse

On peut toutefois se demander si cela n'est pas simplement dû au fait qu'il n'y a pas d'action des charges sur le mécanisme de décomposition du PBT.

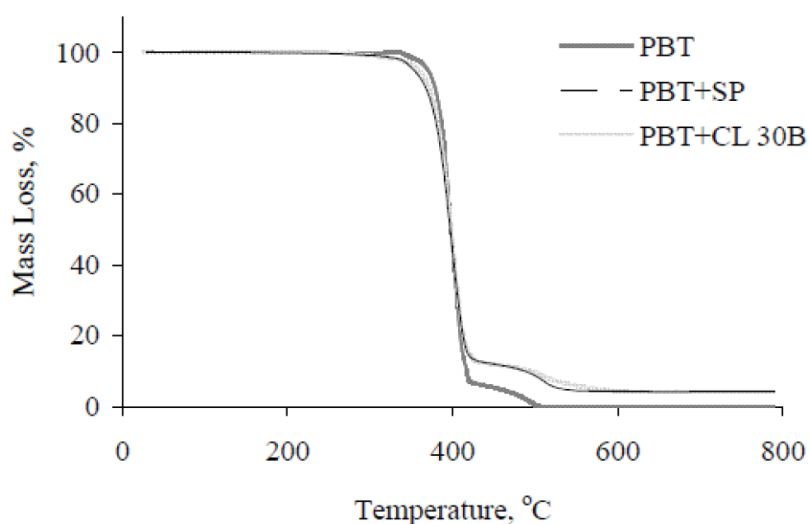


Figure I- 19 : Courbes thermogravimétriques sous air du PBT, PBT contenant 5% de sépiolites modifiées (PBT+SP), et PBT contenant 5% de MMT modifiées (CL 30B) [86].

Il semble que l'ajout d'oxydes métalliques, tels que TiO_2 ou Al_2O_3 , ne modifie pas non plus la température de dégradation mesurée par ATG du PBT, lorsqu'ils sont introduits à hauteur de 2%*m* et 1%*m* respectivement [39]. Ces charges permettent cependant de diminuer la vitesse de perte de masse maximum de la dégradation.

Bien que ces charges permettent, pour la plupart, de diminuer le débit calorifique mesuré au cône calorimètre, elles ne passent pas les tests d'inflammabilité, comme le montre le Tableau I- 5. En effet, au cône les résultats sont probablement dus à la formation d'une couche protectrice inerte en surface des échantillons au fur et à mesure de l'ablation du polymère, ce qui peut ne pas avoir d'effet lors d'autres tests.

Tableau I- 5 : Valeurs caractéristiques du comportement au feu de matériaux à base de PBT et de charges inorganiques.

Références	Type de charge et taux d'introduction (% <i>m</i>)	Variation du pHRR (%)	Variation du THR (%)	LOI (% <i>v</i>)	UL-94
[39]	TiO_2 (2% <i>m</i>)	-19	0	19	HB
	Al_2O_3 (1% <i>m</i>)	+14	0	22	HB
[87]	MMT (5% <i>m</i>)	-	-	21	HB
[86]	MMT modifiée (5% <i>m</i>)	-53	-23	-	-
	Sépiolite modifiée (5% <i>m</i>)	-44	-17	-	-

En ce qui concerne le charbonnement, il semble que l'ajout de charges permette d'augmenter légèrement le taux de résidu carboné au cône. Gallo *et al.* [39] proposent un mécanisme de décomposition des composites PBT/oxydes métalliques. Ce mécanisme fait intervenir des réactions acide-base, provoquant la formation d'anhydrides qui seront susceptibles de créer par la suite des espèces polyaromatiques. Il est à noter que le résidu peut très bien se thermo-oxyder à la fin du test selon le moment où l'on retire l'échantillon de sous le cône chauffant. Le taux de char peut donc être sous-estimé.

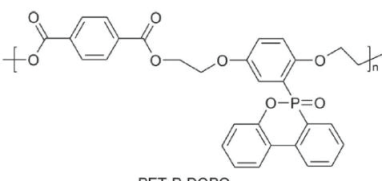
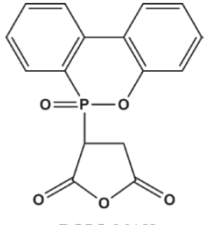
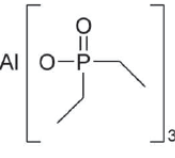
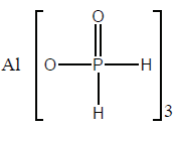
En outre, le comportement au feu des composites PBT renforcé avec des fibres de verre a également été étudié [87]. Cette étude montre que si les fibres de verre (30%*m*) sont associées aux MMT (5%*m*), les propriétés sont légèrement améliorées grâce à l'effet barrière amenée par l'exfoliation des charges.

Il apparaît que l'efficacité des charges inorganiques seules reste limitée pour l'ignifugation du PBT. C'est pourquoi elles sont souvent introduites en association avec des composés phosphorés et/ou azotés.

II.3.2. Utilisation des composés phosphorés

Les recherches les plus récentes sur l'ignifugation du polybutylène téréphtalate sont principalement basées sur l'incorporation de composés phosphorés tels que le DOPO (9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphénanthrène-10-oxyle) et ses dérivés, l'aluminium diéthylphosphinate (AlPi-Et) ou encore hypophosphite d'aluminium (AHP), comme le présente le Tableau I- 6.

Tableau I- 6 : Principaux retardateurs de flamme phosphorés utilisés dans la littérature pour l'ignifugation du PBT.

Références	[88]	[89]	[39, 88, 90-92]	[46, 87, 93]
Type d'ignifugeant	 <p>PET-P-DOPO</p>	 <p>DOPO-MAH</p>	 <p>AlPi-Et</p>	 <p>AHP</p>

De manière générale, les composés phosphorés provoquent une diminution de la température de début de dégradation du PBT, ainsi qu'une augmentation du taux de char formé en ATG. En effet, ces composés se dégradent à des températures plus faibles que le polymère et catalyse sa dégradation, ce qui permet aux produits libérés par les ignifugeants phosphorés (notamment des acides), de réagir avec les produits de décomposition thermique du PBT et ainsi former un char. Ainsi, avec l'ajout d'AlPi-Et [88], la température de début de dégradation (pour 2% de perte de masse), subit une diminution d'une dizaine de degrés, indépendamment du taux d'ignifugeant introduit (6,5%*m* ou 20%*m*), alors qu'avec l'introduction de 15%*m* ou 20%*m* d'AHP [46], le T_{onset} (pour une perte de masse de 3%) est réduit de 20°C et 27°C respectivement.

En ce qui concerne l'inflammabilité du PBT contenant de tels composés (Tableau I- 6), le classement V-0 semble difficile à obtenir. En effet, seuls les mélanges PBT contenant 20%*m* d'AlPi-ET ou 20%*m* de DOPO-MAH permettent d'atteindre un tel résultat, avec un LOI très élevé de 45,4%*v* dans le premier cas, et de 25,7%*v* dans le second [88, 89]. Pour tous les autres composés phosphorés présentés dans le Tableau I- 6, il semble nécessaire de les associer à d'autres composés (comme des charges ou des composés azotés).

En effet, tout comme dans le cas du polypropylène, la synergie entre les composés phosphorés et les composés azotés, tels que des sels de mélamine [44, 46], semble être une solution efficace pour améliorer le comportement au feu du PBT. Les retardateurs de

flamme phosphorés peuvent combinés entre eux [50, 93] ou également être utilisés avec des charges afin d'améliorer la cohésion du char [39, 87, 90].

Yang *et al.* ont par exemple étudié les améliorations que pouvait engendrer l'ajout de dérivés de mélamine ou d'argile dans des mélanges PBT/AHP ou PBT/AHP/fibres de verre respectivement [46, 87]. Pour cela, ils ont effectué les tests d'inflammabilité ainsi que des mesures au microcalorimètre de combustion sur différentes formulations. Leur résultats sont résumés dans le Tableau I- 7.

Tableau I- 7 : Comportement au feu des formulations étudiées par Yang *et al.* [46, 87].

Composition des formulations (%m)						
	PBT	AHP	Mélamine polyphosphate (MMP)	Mélamine cyanurate (MC)	Fibres de verre	MMT modifiées
PBT	100					
PBT/AHP15	85	15				
PBT/AHP20	80	20				
PBT/AHP15/MPP5	80	15	5			
PBT/AHP15/MC5	80	15		5		
GRPBT-AHP15	55	15			30	
GRPBT-AHP20	50	20			30	
n-GRPBT-AHP15	50	15			30	5
Comportement au feu des formulations						
	LOI (%v ±0,5)	UL-94	pHRR (W/g) ^a	THR (kJ/g) ^a	Résidu à 700°C (%m) ^b	
PBT	20	-	485	18,7	2,9	
PBT/AHP15	26,5	V-2	476	16,1	19	
PBT/AHP20	28	V-2	417	14,8	24,1	
PBT/AHP15/MPP5	29	V-0	344	14,1	19	
PBT/AHP15/MC5	30,5	V-0	320	13,9	18,7	
GRPBT-AHP15	28	V-1	204	9,3	46,9	
GRPBT-AHP20	29	V-0	189	8,7	50,5	
n-GRPBT-AHP15	29	V-0	164	8,5	53,1	

a : mesuré au microcalorimètre de combustion et b : mesuré en ATG sous azote
où GR = « Glass reinforced » et n = « nanoclays ».

Pour la première série de tests [46], les résultats obtenus par les auteurs montrent qu'avec 20%_m d'additifs, l'association de l'AHP et des dérivés de mélamine améliore le comportement au feu du PBT. En effet, la substitution de 5%_m d'AHP par 5%_m de MPP et MC, permet à la fois d'augmenter le LOI et d'atteindre un meilleur classement à l'UL-94. Les auteurs expliquent que l'AHP et les dérivés de mélamine vont agir en synergie, à la manière d'un système intumescent. Le premier composé va plutôt agir en phase condensée, favorisant la formation du char, comme le montre le Tableau I- 7, alors que les composés azotés permettent la dilution de la phase gazeuse.

En revanche, pour les formulations contenant les fibres de verre [87], l'ajout de 50%_m d'additifs n'apporte rien de plus sur l'inflammabilité du PBT par rapport aux formulations

contenant les dérivés de mélamines. En effet, la présence de fibres de verre permet également de diminuer les pHRR et THR (mesurés au PCFC) par rapport aux matériaux PBT/AHP15 et PBT/AHP20. Si l'on compare les formulations PBT/AHP15 et GRPBT/AHP15, le pHRR est diminué de 57% et le THR de 42% avec la présence des 30%*m* de fibres de verre. La diminution du THR suggère que la présence de fibres de verre favorise la formation d'un char. Par ailleurs, avec l'ajout de 5%*m* d'argiles (n-GRPBT/AHP15), l'amélioration du comportement au feu du GRPBT/AHP15 est visible au microcalorimètre de combustion avec une diminution du pHRR et du THR de plus de 20% et 8% respectivement. En outre, le classement UL-94 passe de V-1 pour GRPBT/AHP15 à V-0 avec l'ajout d'argiles, et le taux de résidus augmente de 6,1%*m*. (ce qui correspond à 1%*m* près à la quantité d'argiles ajoutée). Yang *et al.* expliquent que l'AHP favorise la création du char autour des fibres de verre, diminuant ainsi les transferts de masse et la concentration en gaz combustibles libérés. Lorsque 5%*m* d'AHP sont remplacés par 5%*m* d'argiles, la diminution du pHRR et l'augmentation du taux de résidu sont plus importantes. Les auteurs proposent alors un mécanisme d'amélioration du comportement au feu pour le système n-GRPBT-AHP15, dans lequel ils expliquent que, non seulement l'exfoliation des charges permet une amélioration de l'effet barrière, mais elle favorise aussi l'action de l'AHP en phase condensée. En effet, il semble que les produits de décomposition du composé phosphoré puissent être contenus dans les feuillets de l'argile, leur permettant ainsi de mieux réagir avec les produits de décomposition du PBT.

Tous ces exemples montrent que différentes stratégies peuvent être envisagées afin d'améliorer le comportement au feu du polybutylène téréphtalate. La plupart des études montrent cependant, qu'il faut un minimum de 20%*m* pour que l'ignifugation soit efficace aussi bien sur l'inflammabilité, que sur la diminution du débit calorifique. Seules les formulations proposées par Gallo *et al.* [39] à base d'AlPi et d'oxyde de métallique permettent d'améliorer le comportement au feu du PBT à faible taux de charges (<11%*m*). Par exemple, le mélange PBT/AlPi/TiO₂, contenant 8%*m* d'AlPi et 2%*m* de TiO₂ (de D50 égal à 21 nm), permet d'atteindre le classement V-0 et un LOI de 28%*v*. En outre, les résultats obtenus au cône calorimètre à 50kW/m² montrent une diminution du pHRR d'environ 17%, ce qui reste néanmoins assez faible par rapport à des formulations contenant de plus forts taux d'additifs (par exemple avec 20%*m* d'un mélange AlPi/RXP, où RXP est le résorcinol-bis(di-2,6-xylyl phosphate) et 30% de fibres de verre, le pHRR au cône diminue d'environ 76% [90]). Dans la formulation PBT/AlPi/TiO₂, l'AlPi va agir en phase gazeuse par inhibition de la flamme et l'oxyde métallique aura une action en phase condensée via le mécanisme décrit au II.3.1 (à savoir une réaction acido-basique entre Ti⁴⁺ et les fonctions carbonyles, amenant à la formation d'anhydrides et d'espèces polyaromatiques). Notons qu'il y a ici un

découplage total entre les résultats au cône calorimètre et le classement UL-94, puisque la formulation PBT/AlPi/TiO₂ est classé V-0 avec un pHRR élevé (supérieur à 1000 kW/m²).

Finalement, sur le choix des systèmes pour l'ignifugation du PBT, Köppl *et al.* [90] concluent en disant : « Un compromis doit donc être effectué entre inflammabilité, processabilité et propriétés mécanique globales, selon l'application visée. ». Ce qui peut bien entendu être élargi à tous les polymères.

Pour conclure ce paragraphe, nous avons vu que contrairement au PP, l'ajout de charges dans le PBT ne permet pas d'améliorer sa stabilité thermique en ATG. En ce qui concerne les tests au feu, malgré le fait que le PBT soit un polymère qui charbonne, la plupart des études recensées proposent, tout comme dans le cas du polypropylène, d'ignifuger ce polyester à partir de systèmes contenant 20%*m* d'additifs, agissant souvent en synergie (un composé favorisant le charbonnement, et un composé agissant plutôt en phase gazeuse). De tels taux d'additifs peuvent être contraignants selon les propriétés mécaniques potentiellement visées pour des applications industrielles. Dans notre étude, seuls les travaux réalisés par Gallo *et al.* suggèrent qu'il est possible d'améliorer les propriétés au feu du PBT (notamment le LOI et le classement UL-94) en incorporant moins de 10%*m* d'un mélange AlPi/TiO₂. On peut donc se demander s'il existe d'autres techniques pouvant permettre d'ignifuger les polymères à faibles taux de charges.

II.4. Nouvelles voies d'ignifugation : modification des charges

Comme nous avons pu le constater, généralement pour ignifuger le PP ou le PBT avec des composés phosphorés, un minimum d'une vingtaine de pourcent massique d'additifs doit être ajouté aux matrices. En outre, nous avons vu que les composés phosphorés utilisés dans les études recensées, faisaient souvent partie de systèmes synergétiques, et/ou étaient associés à des charges, ces dernières pouvant permettre la cohésion du char et une amélioration des effets barrières. Nous nous sommes donc demandés s'il pouvait être envisageable de combiner tous ces effets en modifiant une charge par des composés ignifugeants, ce qui permettrait d'atteindre des propriétés au feu convenables avec des taux d'additifs plus faibles. Cette alternative a effectivement déjà été proposée dans la littérature [94-104]. Il s'agit d'introduire le retardateur de flamme phosphoré, azoté, voire les deux, via imprégnation ou greffage sur des tissus ou des charges, comme par exemple des fibres naturelles, de la silice ou encore des nano-éponges [105], des nanotubes de carbone [104] ou des fullerènes [106].

Cette technique est souvent utilisée dans le domaine de l'ignifugation des fibres pour le textile. Par exemple, la modification de la surface du coton par voie sol-gel a été étudiée par Alongi *et al.* [94-99]. Différents précurseurs ont été étudiés comme par exemple le tétraméthoxysilane (TMOS) [94-96] ou encore le diéthylphosphatoéthyltriéthoxysilane (SiP) [97, 98]. La formation d'une couche de silice sur les fibres de coton joue le rôle de couche barrière permettant à la fois de diminuer la combustion du coton et d'augmenter son charbonnement. La voie sol-gel permet également d'introduire des composés phosphorés ou azotés, par simple ajout lors de l'étape d'hydrolyse, pouvant ainsi parfois créer des effets de synergie et favoriser l'augmentation du taux de char (c'est par exemple le cas pour le coton traité avec du TMOS contenant 15%*m* d'aluminium phosphinate, ou traité avec du SiP/bisphosphonate comme le montre la Figure I- 20). Un tel traitement se révèle de plus être résistant au lavage.

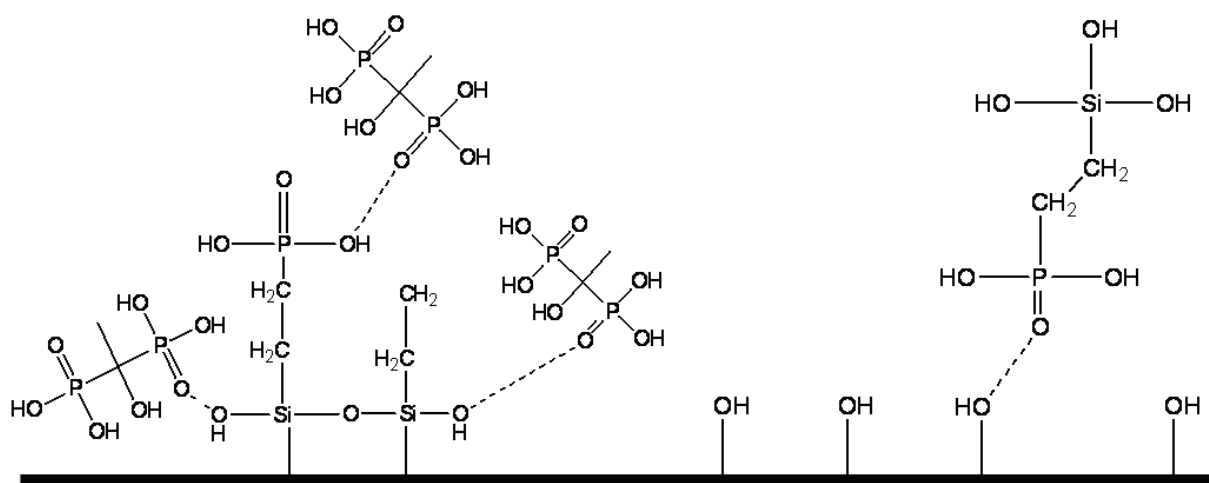


Figure I- 20 : Schéma représentatif de la structure du coton après traitement par le SiP/bisphosphonate [98]

Une autre technique d'ignifugation dans le domaine du textile a été proposée dans l'étude de Punyacharoennon *et al.* [100]. Leur stratégie d'ignifugation consiste à traiter le coton avec une silice (aérosil 200) greffée par un polyamidoamine (PAMAM) comme le présente la Figure I- 21. Ici, le taux relatif de greffage par rapport à la masse de silice initiale est de minimum 74%*m*.

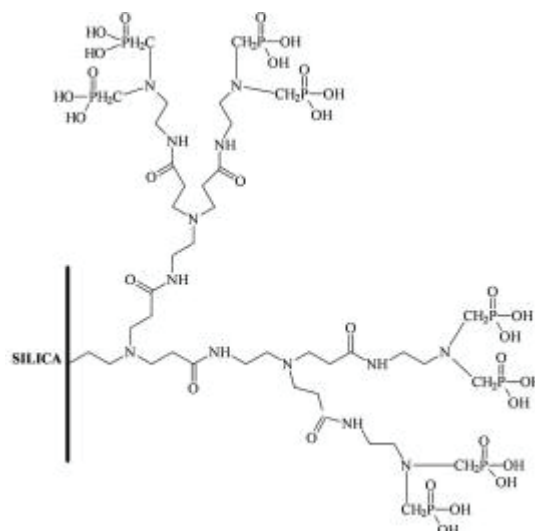


Figure I- 21 : Silice greffée PAMAM phosphorylé [100].

Cette méthode permet, tout comme celle d'Alongi *et al.*, d'améliorer le comportement au feu du tissu en créant une couche charbonnée protectrice à sa surface, limitant ainsi les transferts d'oxygène et la propagation de la flamme, lors du test standard à 45°.

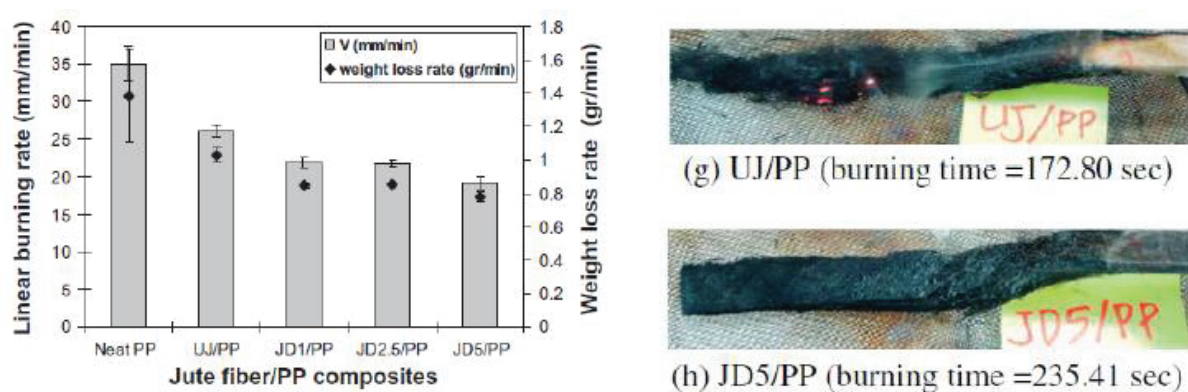
La modification de la silice a également été envisagée par Dong *et al.* pour l'ignifugation du PP [102]. Dans une précédente étude [101], les auteurs avaient montré que l'incorporation de seulement 5%*m* de silice greffée DOPO (3,2%*m* de DOPO immobilisé sur la silice), permettait d'augmenter la température à la vitesse maximum de perte de masse de 90°C, alors que la voie additive (5%*m* de silice + DOPO) ne permet une amélioration de la stabilité thermique que de 51°C. Les auteurs attribuent cette stabilisation à un effet de synergie de la silice greffée DOPO, qui permet la formation d'un char stable, réduisant ainsi la vitesse de libération des produits volatils de décomposition. Ils ont par la suite montré que l'incorporation de seulement 1%*m* de cette silice greffée DOPO (ici 9%*m* de DOPO sur silice), dans un PP contenant 25%*m* du mélange intumescent IFR=APP/PER (soit plus de 5%*m* de phosphore), permettait d'atteindre une classification V-0, ainsi qu'un LOI de 32,1%*v* (Cf. Tableau I- 8). L'étude XPS des résidus de LOI révélait alors qu'il y avait environ 2% de moins de phosphore dans le résidu PP/IFR/SiO₂-DOPO, que dans le mélange PP/IFR qui contient 8,26% de phosphore. En revanche, ils ont observé une augmentation du taux de carbone de plus de 9% (avec 57,46% de carbone dans PP/IFR). D'après leurs précédents résultats, les auteurs attribuent ces observations à une augmentation de la stabilité thermique et la formation d'un char stable, dues à la synergie entre silice et DOPO. En outre, ils ajoutent que l'incorporation de cette silice modifiée DOPO permet une augmentation de la viscosité du mélange ce qui peut s'avérer être important pour l'amélioration du comportement au feu des matériaux (Cf. III.1).

Tableau I- 8 : Résultats des tests d'inflammabilité des composites PP/IFR contenant des nanoparticules [102].

Nano-filler content (wt%)	SiO ₂		SiO ₂ -DOPO	
	LOI	UL 94	LOI	UL 94
0	28.5	V-2	28.5	V-2
0.2	28.6	V-2	29.3	V-2
0.5	29.7	V-2	31.5	V-0
1.0	29.3	V-2	32.1	V-0
2.0	27.1	NR	28.0	NR
3.0	28.0	NR	26.5	NR
5.0	21.5	NR	23.5	NR

Note: The composites contained 25 wt% of IFR (APP/PER = 2/1 w/w). NR stands for not rated.

Enfin, il a été montré que le comportement au feu du PP, pouvait également être amélioré en incorporant des fibres naturelles modifiées par du phosphate de diammonium [107]. La modification de ces fibres se fait ici par immersion dans des solutions de DAP de concentrations différentes (allant de 1 à 5%*m*), afin qu'elles puissent elles-mêmes charbonner. Ici le taux de fibres est fixé à 35% en volume dans le PP. Les résultats ont démontré que l'augmentation du taux de phosphore provoquait une diminution de la température de début de dégradation en ATG, mais aussi une augmentation du taux de résidu. Par exemple, pour le PP contenant des fibres de jute non traitées (UJ), le taux de char à 500°C sous atmosphère inerte est estimé à 5,35%*m*. Il est de 11,28%*m*, 13,51%*m* et 16,43%*m* lorsque sont ajoutés au PP les fibres de jute traitées avec 1%*m* (JD1), 2,5%*m* (JD2,5) et 5%*m* (JD5) de DAP. En outre, l'introduction de ces fibres modifiées permet une diminution de la vitesse de combustion des composites comme le montre la Figure I- 22.

**Figure I- 22 : Vitesse de combustion des différents biocomposites à base de PP et de fibres de jute [107].**

Ces résultats montrent que les études menées sur la modification de charges ou de fibres par des composés phosphorés restent limitées. Il semble que la modification de la silice par le DOPO, ait une action favorable sur l'amélioration du comportement au feu du PP. Cependant, le PP contenant cette silice n'a visiblement pas été testé au feu sans association

avec un mélange intumescent APP/PER. Il est donc difficile de conclure sur les taux de greffage ou taux de charges minimum à incorporer dans la matrice. Le fait d'introduire une fibre ignifugée dans le PP semble être une voie encourageante pour obtenir des propriétés au feu convenables à faible taux d'additifs et même de phosphore (que l'on estime ici à moins de 1,5%_m).

III. Relation entre structure, viscosité et comportement au feu des matériaux

Différents mécanismes sont mis en jeu lors de la combustion des matériaux, comme par exemple la pénétration du flux de chaleur en profondeur de l'échantillon ou encore les effets barrières et de nombreux paramètres peuvent influencer ces mécanismes [108]. Au cône calorimètre ces deux mécanismes n'agissent pas exactement au même niveau. En effet, des différences d'absorption en profondeur auront plutôt une influence sur le temps d'ignition, alors que les effets barrières permettront à la fois de réduire les transferts de chaleur et les transferts gazeux entre le matériau et la flamme, ce qui entraîne alors la diminution du débit de chaleur dégagée (HRR). Comme nous l'avons vu précédemment, selon la nature de la charge et son état de dispersion, les mécanismes de dégradation et de combustion des polymères, ainsi que leur viscosité peuvent être très différents. Par ailleurs, comme nous l'avons évoqué tout au long de cette étude, cette viscosité peut avoir un impact non négligeable notamment sur les effets barrières. Dans ce paragraphe nous présentons un bref état de l'art sur les relations qu'il peut plus particulièrement y avoir entre structure, viscosité et comportement au feu des matériaux, dont nous nous servirons pour expliquer les phénomènes observés dans la suite du manuscrit.

III.1. Influence de la viscosité sur les mécanismes mis en jeu lors de la combustion

Comme l'ont démontré Kashiwagi *et al.* dans plusieurs études [68, 109], l'augmentation de viscosité d'un matériau engendrée par la présence d'une charge, peut avoir une influence sur l'accumulation de celle-ci en surface de l'échantillon lors de l'échauffement et la dégradation du polymère. Les auteurs ont, dans un premier temps, étudié les différences de comportement de composites PP contenant 10%_m des 4 silices dont les caractéristiques sont données Tableau I- 9.

Tableau I- 9 : Caractéristiques des silices utilisées dans l'étude de Kashiwagi *et al.* [68]

Silica	Porosity (cm ³ g ⁻¹)	Thermal treatment (°C, h)	Silanol surface concentration (SiOH/nm ²)	Surface area (m ² g ⁻¹)	Particle size (μm)
Fused silica amorphous	~0	100°C 2 h	low	low	7
Fumed silica hydrophilic	NA	None	3-4	255 ± 25	aggregate length 0.2 – 0.3
Fumed silica hydrophobic ^a	NA	100°C 15 h	1-2	140 ± 30	NA
Silica gel	2.0	900°C 15 h	0.4	400 ± 40	17

Des différences ont été observées concernant la vitesse de perte de masse (MLR) des composites, comme le montre la Figure I- 23. Cette vitesse décroît plus significativement avec l'ajout de gel de silice et de silice pyrogénée hydrophile. Les auteurs expliquent cela par le fait que ces deux types de silices permettent d'augmenter la viscosité du PP à l'état fondu contrairement aux deux autres. Dans le cas de la silice hydrophile, cette augmentation peut en effet être due à la présence d'interactions hydrogène entre les particules. Pour le gel de silice l'accroissement de la viscosité est provoqué par la présence de pores dans les particules. Grâce à cette viscosité élevée, ces deux silices vont alors avoir tendance à s'accumuler plus rapidement à la surface, créant ainsi d'autant plus vite une couche protectrice aux transferts de chaleur et de masse. Au contraire, les silices les plus denses, telles que la silice hydrophobe et la silice vitreuse, vont plutôt plonger dans les couches profondes de polymère fondu, ne permettant pas d'isoler aussi vite le matériau et donc de diminuer sa vitesse de perte de masse. L'amélioration du comportement au feu des composites PP/silice est donc régie par des phénomènes physiques plutôt que chimiques.

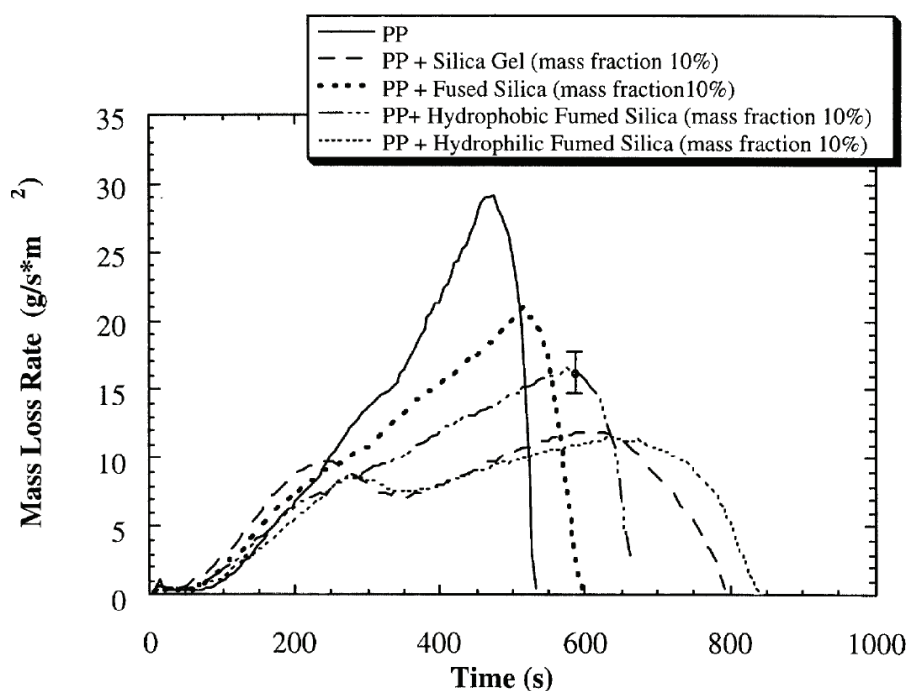


Figure I- 23 : Effet de différents types de silice sur la vitesse de perte de masse du PP sous N_2 pour un flux de $40kW/m^2$ [68, 70].

De telles conclusions ont également été tirées dans une étude du comportement au feu de PMMA de masses molaires différentes, contenant des silices de surfaces spécifiques différentes [109]. C'est alors la formulation à base du PMMA de plus forte masse molaire et de la silice de surface spécifique la plus élevée (ayant la viscosité la plus élevée) qui donne les diminutions les plus importantes en termes de HRR et MLR. Ici, les auteurs expliquent que la viscosité joue un rôle sur la formation de bulles, qui elles-mêmes peuvent avoir un rôle lors de l'accumulation de silice à la surface de l'échantillon. En effet, pour la formulation ayant la viscosité la plus faible, le bullage est intense et les particules de silice peuvent alors être repoussées en périphérie ou dans l'épaisseur du matériau par convection. Lorsque la viscosité est plus élevée, et donc le bullage moins intense, la silice va être plus rapidement accumulée en surface, créant ainsi la couche protectrice qui induit un effet barrière.

Il est en outre connu que la présence de bulles peut avoir un impact sur les transferts de chaleur au sein de la phase condensée [110]. De grosses bulles semblent induire une diminution du flux de chaleur transmis à travers des matériaux, comme le montre l'exemple de Fina et al. [111] pour le mélange PP/CNa⁺ (où CNa⁺ est une MMT non modifiée). Les auteurs expliquent cette diminution par le fait que ces larges bulles sont capables de diffuser le flux radiatif IR incident dans l'échantillon.

Les bulles peuvent également avoir une importance dans le cas des systèmes intumescents, puisqu'elles vont permettre l'expansion du matériau [112]. Si la viscosité du matériau est trop

élevée, les bulles (dont l'apparition sera favorisée par les agents de nucléation) seront piégées, dans le sens où celles-ci ne pourront plus être véhiculées dans l'épaisseur du matériau, ce qui limitera voire même ne permettra pas l'expansion du résidu. Cela se traduira alors par une diminution des propriétés de résistance au feu.

Enfin, la viscosité peut aussi influencer le temps d'ignition. Dans le cas du PBT, l'ajout de MMT ou de sépiolite modifiées semble diminuer le temps d'ignition du matériau par rapport au PBT pur [86]. L'augmentation de viscosité apportée par le MMT semble être une des raisons de la diminution du temps d'ignition. En effet l'augmentation de viscosité provoquerait une diminution des transferts de chaleur par convection au sein du matériau et donc une accumulation de chaleur en surface, favorisant l'inflammation. Dans le cas des sépiolites, la viscosité ne semble pas entrer en jeu dans cette diminution de temps d'ignition. Les effets de catalyse de la dégradation précoce de ces charges, et/ou leur plus faible effet sur la limitation de la volatilisation des produits de dégradation, semblent ici en être les principales causes. Cette étude montre également, qu'une forte viscosité peut permettre d'éviter les transferts de gaz volatils combustibles vers la flamme, le HRR s'en trouvant alors réduit.

III.2. Influence du type de charges

Comme nous avons pu le constater dans l'étude de l'ignifugation du PP et du PBT, le type de charge utilisé peut avoir une influence sur le comportement au feu des matériaux. Tabuani *et al.* [113] ont mis en évidence les différences de comportement au feu du PP contenant les différentes nanocharges présentées Tableau I- 10.

Tableau I- 10 : Caractéristiques des nanocharges utilisées dans l'étude de Tabuani et al. [113].

Nanofiller code	Nanofiller type	Organic modifier	Supplier	Filler shape factor
C20A	Montmorillonite	$\begin{array}{c} \text{HT} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^+-\text{HT} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Southern Clay, USA	Layer
F100	Hydrotalcite	C16-C18 Fatty acid	Akzo Nobel, The Netherlands	Layer
CD1	Sepiolite	None	Tolsa, Spain	Needle
Disperal	Boehmite	None	Sasol, Germany	Cubic

L'étude montre que globalement, ce sont les charges lamellaires qui confèrent le meilleur comportement au feu et la meilleure stabilité thermique sous atmosphère oxydante. Entre les deux charges lamellaires C20A (dans un composite PP contenant 5%*m* de PP-g-MA et 7,7%*m* de C20A) et F100 (dans le composite PP + 10%*m* de F100), la première est la plus

efficace car elle favorise la formation d'un char plus important, et apporte ainsi un meilleur effet barrière. De plus, cette étude montre que la charge possédant le plus faible rapport de forme (Disperal), est également la charge qui est la moins bien dispersée au sein de la matrice de PP, ce qui ne paraît pas surprenant étant donné qu'elle est incluse sans traitement dans un PP vierge à hauteur de 5%_m. Ainsi, aucune amélioration n'est observée sur la stabilité thermique, ni sur le comportement au feu au cône calorimètre en dépit d'un mode d'action additionnel potentiel (libération d'eau), mais il est difficile de conclure ici sur l'influence du facteur de forme, la charge n'étant pas traitée. Il est à noter que dans cette étude, les composites préparés ne contiennent pas les mêmes taux de charges. On peut donc se demander quels auraient été les effets pour des taux de charges et des traitements équivalents (réel effet du facteur de forme et/ou de la dispersion des charges ?).

Une autre étude a démontré l'importance de la structure lamellaire sur le comportement au feu des matériaux. En effet, en substituant l'hydroxyde de magnésium (MH) par différents talcs ou par des MMT organomodifiées dans de l'EVA (avec 40%_m d'EVA et 60%_m du mélange MH/charges), Clerc *et al.* [112] ont montré que les meilleurs résultats au cône calorimètre étaient obtenus avec les charges ayant l'indice de lamellarité le plus élevé. Ces systèmes favoriseraient l'intumescence des matériaux en augmentant leur viscosité, induisant le charbonnement et permettant une nucléation hétérogène. Pour ces études, un optimum de 5%_m de MMT modifiées est obtenu, c'est-à-dire que pour 3%_m le pHRR est de 230 kW/m² et pour 10%_m d'argiles le pic de débit calorifique est de 335 kW/m², alors qu'avec 5%_m de charges le pic est de 220 kW/m². Les auteurs expliquent cet optimum par deux effets antagonistes : avec une viscosité trop élevée (pour 5 et 10%_m de OMMT), l'épaisseur du résidu formé est plus faible de minimum 2 mm ; avec 3%_m de charges, la mousse formée est plus fragile et présente des fissures.

Kashiwagi *et al.* [114] ont par ailleurs montré que l'ajout de nanotubes de carbone (SWNT) permettait d'atteindre, à plus faible taux de charges, un meilleur comportement au feu qu'avec des argiles (Cloisite 30B), comme le montre la Figure I- 24. Par exemple, avec seulement 0,5%_m de SWNT dans le PMMA, la vitesse de perte de masse mesurée lors des essais de gasification (c'est-à-dire, lors de l'évaluation des propriétés au feu sous atmosphère inerte) est stabilisé à environ 10g/m²s, contre 15g/m²s pour les composites PMMA contenant 15%_m d'argiles. Les modules élastiques de ces deux composites sont identiques, avec un plateau secondaire caractéristique de la présence d'un réseau à environ 10⁵ Pa. Les auteurs ont alors expliqué les différences de comportement au feu par le fait que le réseau formé avec les nanotubes de carbone est plus stable que celui formé par les argiles, ce dernier présentant des fissurations à haute température. Ces fissurations,

associées à un bullage vigoureux, ont un effet négatif sur les transferts de chaleur et donc le comportement au feu du matériau.

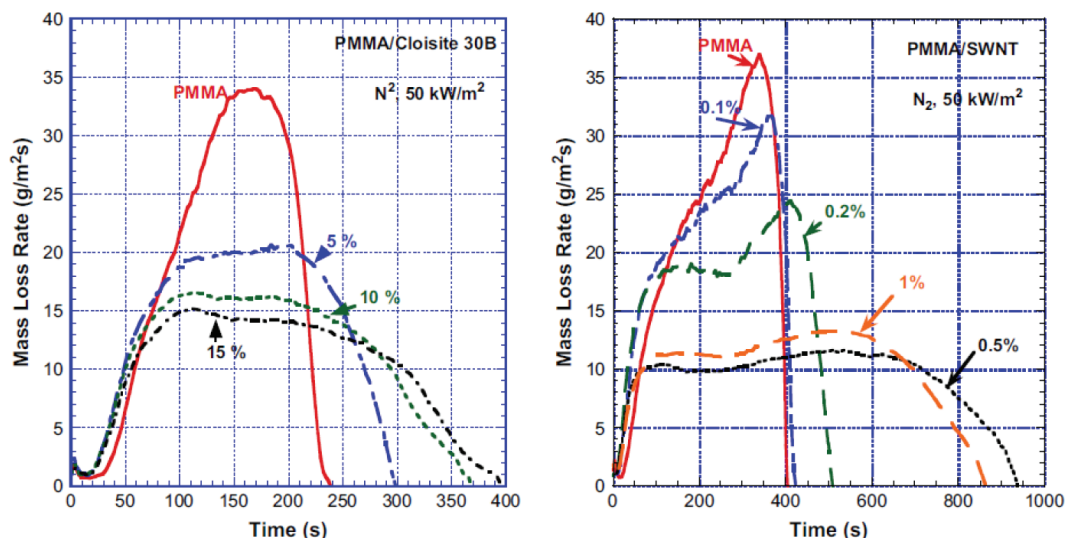


Figure I- 24 : Effet de la concentration en argile (Cloisite 30B) ou en nanotube de carbone (SWNT) sur le comportement au feu du PMMA [114].

Dans le PP, Kashiwagi *et al.* [26] montrent également que l'introduction de 1%*m* de nanotube de carbone (MWNT) est plus efficace que l'ajout de 1%*m* de noir de carbone, ce dernier ne formant pas de réseau. 1%*m* de MWNT correspond en fait à un optimum : c'est-à-dire qu'avec 0,5%*m* et 2%*m* de ces charges dans le PP, le pHRR est d'environ 700kW/m² à une irradiance de 50 kW/m², contre environ 550 kW/m² avec 1%*m* de MWNT. En outre, avec des taux inférieurs ou égaux à 1%*m* de charges, le temps d'ignition diminue comparé au PP et aux composites contenant plus de 2%*m* de MWNT. Les auteurs expliquent ces résultats par le fait qu'une augmentation du taux de charges augmente la conductivité thermique des échantillons. De ce fait, lorsque le taux de charges est supérieur à 2%*m*, la chaleur absorbée en surface du matériau sera transmise en profondeur de l'échantillon, retardant l'ignition. Au contraire, l'ajout d'un faible taux de charges ($\leq 1\% \text{m}$ de MWNT) semble permettre une absorption du flux de chaleur radiatif en surface de l'échantillon, provoquant son échauffement rapide et ainsi son inflammation précoce. Par ailleurs, le HRR augmente avec l'augmentation du taux de charges, l'accumulation de chaleur au sein du polymère vierge par conductivité étant plus importante.

Comme nous avons pu le voir dans la partie II.2.1, dans le cas de l'ajout de silice au sein du PP, les caractéristiques de ce type de charges peuvent avoir une influence sur le comportement au feu. La porosité de la silice semble jouer un rôle important dans le mécanisme d'ignifugation du PP. En effet, l'ajout de 10%*m* de gel de silice de volume poreux 3cm³/g, permet de diminuer le pHRR d'environ 45% par rapport au mélange contenant

10%*m* de gel de silice de volume poreux de $1\text{cm}^3/\text{g}$ [70]. Gilman *et al.* [70] ont également montré que la taille des particules du gel de silice n'a pas d'influence sur le pHRR alors que l'utilisation de silices de natures différentes (pyrogénée ou vitreuse, avec des surfaces spécifiques différentes) peut en avoir une, puisque, comme nous l'avons vu dans la Figure I- 15 et la Figure I- 23, le pHRR du composite PP + 10%*m* de gel de silice permet d'obtenir un pHRR de 700 kW/m^2 (sous une irradiance de 35 kW/m^2) alors qu'avec les autres silices celui-ci est de minimum 900 kW/m^2 . Nous rappelons que ces différences sont expliquées par Kashiwagi *et al.* [68] par le fait que selon le type de silice, la viscosité du composite à base de PP ne sera pas la même, ce qui aura une influence sur l'accumulation des charges en surfaces des échantillons. Il est à noter que les silices semblent tout de même moins efficaces que les nanotubes de carbone, probablement par le fait que ces derniers forment des réseaux de charges plus importants.

En outre, l'état de dispersion d'une même charge peut également avoir un impact sur le comportement au feu des matériaux [115].

III.3. Influence de la dispersion

Dans le cas des argiles, il a été établi dans différentes études, que l'amélioration de la dispersion (accompagnée d'une augmentation de la viscosité), permet d'obtenir un meilleur comportement au feu. En effet, l'étude de Bartholmai *et al.* [69] a montré l'influence de la température d'extrusion, ou du mode de préparation des composites (extrusion/injection ou extrusion/pressage), sur la diminution du pHRR au cône, pour différents composites PP/argiles modifiées (les argiles Cloisite 20A, Cloisite 20B et N28E, montmorillonites modifiées par différents dérivés d'ammonium). Comme le montre la Figure I- 25, une augmentation de la température de mise en œuvre (de 443K à 473K) provoque une diminution de 17% du débit calorifique.

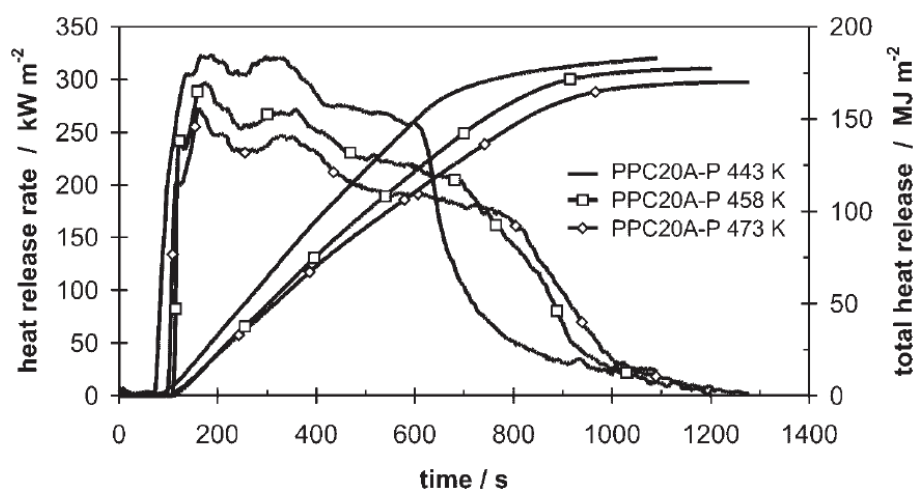


Figure I- 25 : Influence de la température d'extrusion/pressage sur le comportement au feu à 30kW/m² des composites PP/argile C20A [69].

Le Tableau I- 11 montre quant à lui que les formulations préparées par extrusion/injection (I) induisent une réduction plus importante du pHRR par rapport aux composites préparés par extrusion/pressage (P). Les résultats indiquent également qu'une meilleure exfoliation des charges est obtenue avec la mise en œuvre (I), avec laquelle les plus hautes viscosités sont mesurées. Il y a donc un lien entre la dispersion des argiles et le comportement au feu des composites dans lesquels elles sont incorporées (sauf dans le cas de l'argile C30B, pour laquelle les auteurs expliquent que l'agent utilisé pour la modification organique de ce composé n'est pas efficace).

Tableau I- 11 : Viscosité de cisaillement (Pa) des composites à 1,6 m/s pour une température de 438K et diminution en % du pHRR de différents nanocomposites contenant différentes montmorillonites modifiées (N28E, C20A et C30B) en comparaison à la référence PP-g-MA [69].

	Viscosité de cisaillement (Pa)	Diminution du pHRR (±8%) à 50 kW/m ²
PPN28E-P	483±4	42
PPC20A-P	1009±6	53
PPC30B-P	246±2	26
PPN28E-I	3562±130	69
PPC20A-I	3060±160	69
PPC30B-I	820±30	17

De plus, l'ajout de ces silicates diminue le temps d'ignition des composites par rapport à la référence PP-g-MA. Dans cette étude, les auteurs expliquent cela par le fait que les agents organiques utilisés pour modifier les argiles provoquent une diminution de la température de début de dégradation des composites. En effet, en général, le temps d'ignition est relié à la stabilité thermique des matériaux sous atmosphère oxydante, une augmentation de la température de début de dégradation impliquant un retard d'ignition. Une évolution de la stabilité thermique peut également entraîner des modifications sur la vitesse de libération

des gaz volatils combustibles [25]. Or, la cinétique d'évacuation de ces gaz vers l'extérieur peut dépendre de la dispersion des charges, du flux de chaleur extérieur et de l'absorption de ce flux en surface ou en profondeur (pouvant être influencé par la conductivité thermique des charges [26]), mais également de la viscosité du polymère.

Comme nous avons pu le voir précédemment Figure I- 14, la dispersion de la silice semble avoir une influence sur la stabilité thermique du PP. Une étude a montré l'intérêt de la modification de surface de la silice pour un mélange PMMA/APP/silice [116]. Dans ce cas, la bonne dispersion des silices modifiées par un octylsilane provoque une nette amélioration du comportement au feu du composite. La charge va en effet permettre la formation d'un résidu charbonné homogène et structuré en couches, notamment par le biais des espèces SiP_2O_7 issues de la réaction entre silice et produits de dégradation de l'APP. En outre, la silice semble s'accumuler à la surface du polymère, ce qui est expliqué ici par une ablation du polymère à la surface au fur et à mesure de la combustion.

III.4. Conclusions

Nous avons montré dans ce paragraphe que différents paramètres caractéristiques de systèmes polymère/charges minérales avaient une influence sur le comportement au feu de ces matériaux : nature des charges, état de dispersion, viscosité du composite. Tous ces paramètres sont étroitement liés les uns aux autres, l'état de dispersion pouvant à la fois être influencé par le type de charges et le taux de charges, et avoir une influence sur la viscosité du matériau [117]. De même, la viscosité peut avoir un impact à différents moments du cycle de dégradation des polymères (temps d'ignition, diminution du pHRR, effet physique de la formation d'une couche protectrice). Il est difficile de tirer des conclusions générales sur l'importance relative de chacun des paramètres. L'effet prédominant induit par une charge dépend de la formulation ou encore du test effectué. A titre d'exemple citons l'étude de Batistella et al. [118] où l'ajout d'ATH améliore le LOI de l'EVA de manière plus importante que la kaolinite, grâce à la libération de l'eau que l'ATH contient. En revanche, la kaolinite apporte un meilleur effet barrière, grâce, notamment, au comportement rhéologique qu'elle confère au matériau. Ceci est révélé par le graphique présenté sur la Figure I- 26, où l'on peut constater qu'avec 50%*m* de kaolinite, le pHRR du composite à base d'EVA est plus faible qu'avec 60%*m* d'ATH, mais le module G' est plus élevé. Globalement, plus le matériau est élastique (et visqueux), meilleur est le comportement au feu.

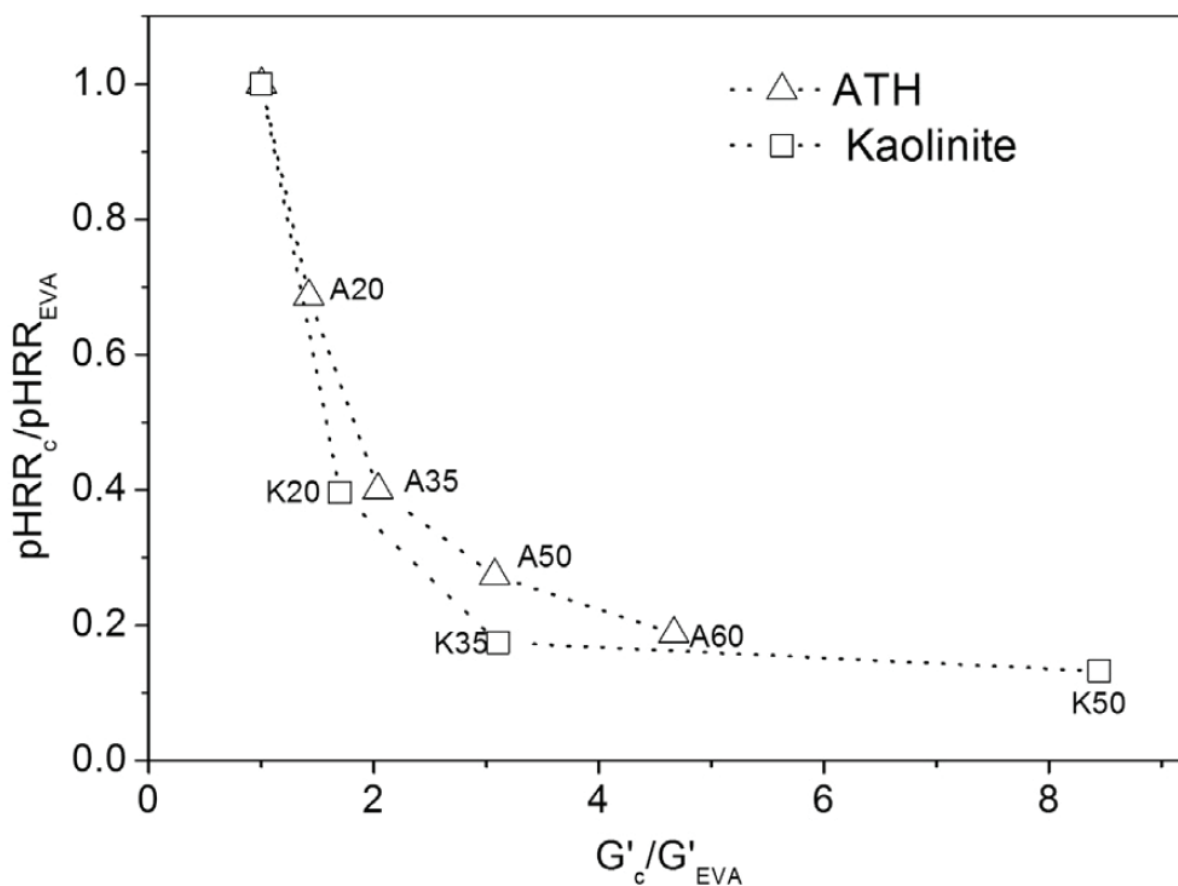


Figure I- 26 : pHRR relatif en fonction du G' relatif des composites à base EVA/ATH ou EVA/kaolinite pour différents taux de charges (20, 35, 50 et 60%*m*) [118]

IV. Conclusion

Cette synthèse bibliographique nous a permis d'aborder des points importants, tels que la dégradation thermique et la combustion des polymères, qui permettent de mieux appréhender leur ignifugation. L'accent a plus particulièrement été mis sur l'étude du PP et du PBT, qui seront les matrices utilisées au long de la thèse. Les mécanismes de décomposition de ces matrices ont été détaillés et ont permis de mettre en évidence le fait que le PP n'est pas apte à former un char, contrairement au PBT.

Globalement, l'étude de l'ignifugation de ces deux polymères a mis en lumière que des systèmes complexes, contenant des composés phosphorés, azotés en combinaison avec des charges, étaient souvent utilisés pour améliorer leur comportement au feu. La plupart des études ont montré qu'un minimum de 20%*m* d'additifs était nécessaire pour obtenir des résultats convenables à la fois pour les tests d'inflammabilité et pour les tests de combustion.

Une autre possibilité d'ignifugation est d'introduire dans les matrices des charges modifiées par des retardateurs de flamme. Cette nouvelle voie a été peu étudiée dans la littérature. Elle semble toutefois prometteuse puisqu'elle permet d'obtenir des résultats satisfaisants en introduisant peu de composés phosphorés, notamment pour l'ignifugation du PP avec des fibres naturelles qui charbonnent. La synergie obtenue par greffage de DOPO sur de la silice a en outre montré son efficacité dans cette polyoléfine en augmentant la stabilité thermique du PP par ATG. Cette silice n'a toutefois pas été testée au feu sans l'association avec un mélange contenant environ 5%*m* de phosphore. Il est donc difficile d'estimer les quantités de phosphore, les taux de greffage et le taux de charges à incorporer dans les matrices pour obtenir, par cette seule voie, des propriétés au feu convenables. L'incorporation de la silice greffée par le DOPO a tout de même permis d'améliorer le comportement au feu du PP ignifugé par l'APP/PER, notamment en permettant une augmentation de la viscosité des mélanges. Or, le comportement rhéologique s'est révélé être un paramètre à ne pas négliger pour l'ignifugation des matériaux, puisqu'il peut avoir un impact notamment sur le temps d'ignition, les transferts thermiques et les effets barrières, et donc sur le pHRR.

Par la suite, nous nous servirons de cette étude bibliographique pour modifier des silices, notamment par des composés phosphorés ignifugeants. Nous les introduirons dans le PP et le PBT afin d'étudier leurs effets sur le comportement au feu de nos matrices, et d'estimer si cette voie est efficace à faible taux de charges et de phosphore. Enfin, nous confronterons nos résultats à la littérature et aux résultats obtenus pour les différentes formulations ignifugées proposées par les partenaires du projet.

V. Références

- [1] Stauffer E. Concept of pyrolysis for fire debris analysts. *Science & Justice*. 2003;43:29-40.
- [2] Vovelle C, Delfau J-L. Combustion des plastiques. *Techniques de l'ingénieur Propriétés générales des plastiques*. 1997;base documentaire : TIB152DUO.
- [3] Beyler C, Hirschler M. Thermal Decomposition of Polymers. National Fire Protection Association 3rd Edition ed: *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*; 2002.
- [4] Camino G, Costa L, Trossarelli L. Thermal degradation of polymer-fire retardant mixtures: Part III—Degradation products of polypropylene-chlorinated paraffin mixtures. *Polym Degrad Stabil*. 1982;4:133-44.
- [5] Bockhorn H, Hornung A, Hornung U, Schawaller D. Kinetic study on the thermal degradation of polypropylene and polyethylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 1999;48:93-109.
- [6] Lattimer RP. Pyrolysis field ionization mass spectrometry of polyolefins. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 1995;31:203-25.
- [7] Lattimer RP. Direct analysis of polypropylene compounds by thermal desorption and pyrolysis—mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 1993;26:65-92.
- [8] Kiang JKY, Uden PC, Chien JCW. Polymer reactions—Part VII: Thermal pyrolysis of polypropylene. *Polym Degrad Stabil*. 1980;2:113-27.
- [9] De Amorim MTSP, Comel C, Vermande P. Pyrolysis of polypropylene: I. Identification of compounds and degradation reactions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 1982;4:73-81.
- [10] Ohtani H, Tsuge S, Ogawa T, Elias HG. Studies on stereospecific sequence distributions in polypropylenes by pyrolysis-hydrogenation fused-silica capillary gas chromatography. *Macromolecules*. 1984;17:465-73.
- [11] Ramos Filho FG, Mélo TJA, Rabello MS, Silva SML. Thermal stability of nanocomposites based on polypropylene and bentonite. *Polym Degrad Stabil*. 2005;89:383-92.
- [12] Golebiewski J, Galeski A. Thermal stability of nanoclay polypropylene composites by simultaneous DSC and TGA. *Composites Science and Technology*. 2007;67:3442-7.
- [13] Bikiaris D, Vassiliou A, Chrissafis K, Paraskevopoulos KM, Jannakoudakis A, Docoslis A. Effect of acid treated multi-walled carbon nanotubes on the mechanical, permeability, thermal properties and thermo-oxidative stability of isotactic polypropylene. *Polym Degrad Stabil*. 2008;93:952-67.
- [14] Hapuarachchi TD, Peijs T, Bilotti E. Thermal degradation and flammability behavior of polypropylene/clay/carbon nanotube composite systems. *Polym Adv Technol*. 2012;24:331-8.
- [15] Kashiwagi T, Grulke E, Hilding J, Harris R, Awad W, Douglas J. Thermal Degradation and Flammability Properties of Poly(propylene)/Carbon Nanotube Composites. *Macromolecular Rapid Communications*. 2002;23:761-5.

- [16] Palza H, Vergara R, Zapata P. Improving the Thermal Behavior of Poly(propylene) by Addition of Spherical Silica Nanoparticles. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2010;295:899-905.
- [17] Szekely T, Varhegyi G, Till F, Szabo P, Jakab E. The effects of heat and mass transport on the results of thermal decomposition studies: Part 2. Polystyrene, polytetrafluoroethylene and polypropylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 1987;11:83-92.
- [18] Salaun F, Lewandowski M, Vroman I, Bedek G, Bourbigot S. Development and characterisation of flame-retardant fibres from isotactic polypropylene melt-compounded with melamine-formaldehyde microcapsules. *Polym Degrad Stabil*. 2011;96:131-43.
- [19] Lecouvet B, Bourbigot S, Sclavons M, Bailly C. Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of polypropylene/halloysite nanocomposites. *Polym Degrad Stabil*. 2012;97:1745-54.
- [20] Chrissafis K, Paraskevopoulos KM, Stavrev SY, Docoslis A, Vassiliou A, Bikiaris DN. Characterization and thermal degradation mechanism of isotactic polypropylene/carbon black nanocomposites. *Thermochimica Acta*. 2007;465:6-17.
- [21] Tsuchiya Y, Sumi K. Thermal Decomposition Products of Polypropylene. *Journal of Polymer Science Part a-1-Polymer Chemistry*. 1969;7:1599-8.
- [22] Kruse TM, Wong H-W, Broadbelt LJ. Mechanistic Modeling of Polymer Pyrolysis: Polypropylene. *Macromolecules*. 2003;36:9594-607.
- [23] David C. Chapter 1 Thermal Degradation of Polymers. In: Bamford CH, Tipper CFH, editors. *Comprehensive Chemical Kinetics*: Elsevier; 1975. p. 1-173.
- [24] Zhang S, Horrocks AR. A review of flame retardant polypropylene fibres. *Prog Polym Sci*. 2003;28:1517-38.
- [25] Fina A, Cuttica F, Camino G. Ignition of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. *Polym Degrad Stabil*. 2012;97:2619-26.
- [26] Kashiwagi T, Grulke E, Hilding J, Groth K, Harris R, Butler K, et al. Thermal and flammability properties of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites. *Polymer*. 2004;45:4227-39.
- [27] Shibryaeva L. Thermal Oxidation of Polypropylene and Modified Polypropylene - Structure Effects: InTech; 2012.
- [28] Duval C. Polypropylènes (PP). *Techniques de l'ingénieur Matières thermoplastiques : monographies*. 2004;base documentaire : TIB147DUO.
- [29] Commereuc S, Vaillant D, Philippart JL, Lacoste J, Lemaire J, Carlsson DJ. Photo and thermal decomposition of iPP hydroperoxides. *Polym Degrad Stabil*. 1997;57:175-82.
- [30] Achimsky L, Audouin L, Verdu J. Kinetic study of the thermal oxidation of polypropylene. *Polym Degrad Stabil*. 1997;57:231-40.
- [31] Gijsman P, Hennekens J, Vincent J. The mechanism of the low-temperature oxidation of polypropylene. *Polym Degrad Stabil*. 1993;42:95-105.
- [32] Iring M, Tüdo, amp, x030B, s F. Thermal oxidation of polyethylene and polypropylene: Effects of chemical structure and reaction conditions on the oxidation process. *Prog Polym Sci*. 1990;15:217-62.

- [33] Gutiérrez G, Fayolle F, Régnier G, Medina J. Thermal oxidation of clay-nanoreinforced polypropylene. *Polym Degrad Stabil.* 2010;95:1708-15.
- [34] François-Heude A, Richaud E, Leprovost J, Heninger M, Mestdagh H, Desnoux E, et al. Real-time quantitative analysis of volatile products generated during solid-state polypropylene thermal oxidation. *Polym Test.* 2013;32:907-17.
- [35] Enescu D, Frache A, Lavaselli M, Monticelli O, Marino F. Novel phosphorous–nitrogen intumescent flame retardant system. Its effects on flame retardancy and thermal properties of polypropylene. *Polym Degrad Stabil.* 2013;98:297-305.
- [36] Yi J, Liu Y, Pan D, Cai X. Synthesis, thermal degradation, and flame retardancy of a novel charring agent aliphatic–aromatic polyamide for intumescent flame retardant polypropylene. *J Appl Polym Sci.* 2012;127:1061-8.
- [37] Kandola BK, Toqueer-UI-Haq R. The effect of fibre content on the thermal and fire performance of polypropylene–glass composites. *Fire Mater.* 2012;36:603-13.
- [38] Levchik SV, Weil ED. A review on thermal decomposition and combustion of thermoplastic polyesters. *Polym Adv Technol.* 2004;15:691-700.
- [39] Gallo E, Braun U, Scharrel B, Russo P, Acierno D. Halogen-free flame retarded poly(butylene terephthalate) (PBT) using metal oxides/PBT nanocomposites in combination with aluminium phosphinate. *Polym Degrad Stabil.* 2009;94:1245-53.
- [40] Lum RM. Thermal-Decomposition of Poly(Butylene Terephthalate). *J Polym Sci Pol Chem.* 1979;17:203-13.
- [41] Carroccio S, Rizzarelli P, Scaltro G, Puglisi C. Comparative investigation of photo- and thermal-oxidation processes in poly(butylene terephthalate). *Polymer.* 2008;49:3371-81.
- [42] Botelho G, Queirós A, Liberal S, Gijsman P. Studies on thermal and thermo-oxidative degradation of poly(ethylene terephthalate) and poly(butylene terephthalate). *Polym Degrad Stabil.* 2001;74:39-48.
- [43] Montaudo G, Puglisi C, Samperi F. Primary thermal degradation mechanisms of PET and PBT. *Polym Degrad Stabil.* 1993;42:13-28.
- [44] Gao F, Tong LF, Fang ZP. Effect of a novel phosphorous-nitrogen containing intumescent flame retardant on the fire retardancy and the thermal behaviour of poly(butylene terephthalate). *Polym Degrad Stabil.* 2006;91:1295-9.
- [45] Xiao JF, Hu Y, Yang L, Cai YB, Song L, Chen ZY, et al. Fire retardant synergism between melamine and triphenyl phosphate in poly(butylene terephthalate). *Polym Degrad Stabil.* 2006;91:2093-100.
- [46] Yang W, Song L, Hu Y, Lu HD, Yuen RKK. Investigations of Thermal Degradation Behavior and Fire Performance of Halogen-Free Flame Retardant Poly(1,4-butylene terephthalate) Composites. *J Appl Polym Sci.* 2011;122:1480-8.
- [47] Brehme S, Scharrel B, Goebbels J, Fischer O, Pospiech D, Bykov Y, et al. Phosphorus polyester versus aluminium phosphinate in poly(butylene terephthalate) (PBT): Flame retardancy performance and mechanisms. *Polym Degrad Stabil.* 2011;96:875-84.

- [48] Arii T, Masuda Y. The effect of humidity on thermal decomposition of terephthalate polyester. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2004;71:525-36.
- [49] Lyon RE, Janssens ML. *Polymer Flammability*. 2005.
- [50] Balabanovich AI, Engelmann J. Fire retardant and charring effect of poly(sulfonyldiphenylene phenylphosphonate) in poly(butylene terephthalate). *Polym Degrad Stabil*. 2003;79:85-92.
- [51] Massa A, Scettri A, Contessa S, Bugatti V, Concilio S, Iannelli P. New catalyst for the synthesis of poly(butylene terephthalate) with high thermo-oxidative stability. *J Appl Polym Sci*. 2007;104:3071-6.
- [52] Bian J, Lin HL, He FX, Wang L, Wei XW, Chang IT, et al. Processing and assessment of high-performance poly(butylene terephthalate) nanocomposites reinforced with microwave exfoliated graphite oxide nanosheets. *European Polymer Journal*. 2013;49:1406-23.
- [53] Camino G, Costa L, Luda di Cortemiglia MP. Overview of fire retardant mechanisms. *Polym Degrad Stabil*. 1991;33:131-54.
- [54] Duquesne S, Bourbigot S, Delobel R. Comportement au feu des composites. *Techniques de l'ingénieur Caractérisation et propriétés d'usage des composites*. 2006;base documentaire : TIB144DUO.
- [55] Laoutid F, Bonnaud L, Alexandre M, Lopez-Cuesta JM, Dubois P. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2009;63:100-25.
- [56] Troitzsch J. *Plastics Flammability Handbook. Principles, Regulations, Testing, and Approval*. 3rd ed. Hanser,2013.
- [57] Safety Data Sheet ULTRADUR® B2300G6 HR LS BLACK15045. 2011.
- [58] Camino G, Costa L. Performance and mechanisms of fire retardants in polymers—A review. *Polym Degrad Stabil*. 1988;20:271-94.
- [59] Marchal A, Delobel R, Le Bras M, Leroy J-M, Price D. Effect of intumescence on polymer degradation. *Polym Degrad Stabil*. 1994;44:263-72.
- [60] Dorez G. *Formulation et comportement au feu de composites biosourcés*: Université de Montpellier 2; 2013.
- [61] Brossas J. Retardateurs de flammes. *Techniques de l'ingénieur Adjuvants des plastiques*. 1999;base documentaire : TIB138DUO.
- [62] Levchik SV, Weil ED. Flame retardancy of thermoplastic polyesters - a review of the recent literature. *Polym Int*. 2005;54:11-35.
- [63] Bourbigot S, Duquesne S. Fire retardant polymers: recent developments and opportunities. *Journal of Materials Chemistry*. 2007;17:2283-300.
- [64] Fina A, Tabuani D, Camino G. Polypropylene-polysilsesquioxane blends. *European Polymer Journal*. 2010;46:14-23.

- [65] Fang Z, Song P, Tong L, Guo Z. Thermal degradation and flame retardancy of polypropylene/C60 nanocomposites. *Thermochimica Acta*. 2008;473:106-8.
- [66] Zhu F, Liu D, Cai G, Tan X, Wang J, Lu H, et al. Thermal stability and flammability performance of polypropylene composites with silica pillared montmorillonites. *Polym Adv Technol*. 2014;25:211-6.
- [67] Wen X, Wang Y, Gong J, Liu J, Tian N, Wang Y, et al. Thermal and flammability properties of polypropylene/carbon black nanocomposites. *Polym Degrad Stabil*. 2012;97:793-801.
- [68] Kashiwagi T, Gilman JW, Butler KM, Harris RH, Shields JR, Asano A. Flame retardant mechanism of silica gel/silica. *Fire Mater*. 2000;24:277-89.
- [69] Bartholmai M, Scharrel B. Layered silicate polymer nanocomposites: new approach or illusion for fire retardancy? Investigations of the potentials and the tasks using a model system. *Polym Adv Technol*. 2004;15:355-64.
- [70] Gilman JW, Kashiwagi T, Nyden MR, Harris RH, Jr. New Flame Retardants Consortium: Flame Retardant Mechanism of Silica. Final Report (NISTIR 6357). 1999.
- [71] El Hage R, Viretto A, Sonnier R, Ferry L, Lopez-Cuesta J-M. Flame retardancy of ethylene vinyl acetate (EVA) using new aluminum-based fillers. *Polym Degrad Stabil*. 2014;108:56-67.
- [72] Wang XY, Li Y, Liao WW, Gu J, Li D. A new intumescent flame-retardant: preparation, surface modification, and its application in polypropylene. *Polym Adv Technol*. 2008;19:1055-61.
- [73] Qian Y, Wei P, Jiang PK, Zhao XM, Yu HZ. Synthesis of a novel hybrid synergistic flame retardant and its application in PP/IFR. *Polym Degrad Stabil*. 2011;96:1134-40.
- [74] Lin HJ, Yan H, Liu B, Wei LQ, Xu BS. The influence of KH-550 on properties of ammonium polyphosphate and polypropylene flame retardant composites. *Polym Degrad Stabil*. 2011;96:1382-8.
- [75] Lv P, Wang Z, Hu K, Fan W. Flammability and thermal degradation of flame retarded polypropylene composites containing melamine phosphate and pentaerythritol derivatives. *Polym Degrad Stabil*. 2005;90:523-34.
- [76] Tsai K-C, Kuan C-F, Chen C-H, Kuan H-C, Hsu S-W, Lee F-M, et al. Study on thermal degradation and flame retardant property of halogen-free polypropylene composites using XPS and cone calorimeter. *J Appl Polym Sci*. 2012;127:1084-91.
- [77] Su X, Yi Y, Tao J, Qi H. Synergistic effect of zinc hydroxystannate with intumescent flame-retardants on fire retardancy and thermal behavior of polypropylene. *Polym Degrad Stabil*. 2012;97:2128-35.
- [78] Yi J, Yin H, Cai X. Effects of common synergistic agents on intumescent flame retardant polypropylene with a novel charring agent. *J Therm Anal Calorim*. 2013;111:725-34.
- [79] Li B, Zhan Z, Zhang H, Sun C. Flame Retardancy and Thermal Performance of Polypropylene Treated With the Intumescent Flame Retardant, Piperazine Spirocyclic Phosphoramidate. *Journal of Vinyl and Additive Technology*. 2014;20:10-5.
- [80] Ye L, Wu QH, Qu BJ. Synergistic Effects of Fumed Silica on Intumescent Flame-Retardant Polypropylene. *J Appl Polym Sci*. 2009;115:3508-15.

- [81] Yi DQ, Yang RJ. Ammonium Polyphosphate/Montmorillonite Nanocompounds in Polypropylene. *J Appl Polym Sci*. 2010;118:834-40.
- [82] Guo Q, Wei P, Wang C, Qian Y, Liu J. Study of the Effect of Organomodified Montmorillonite on PP/APP/Si-E System. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2013;52:273-9.
- [83] Bocz K, Barany T, Toldy A, Bodzay B, Csontos I, Madi K, et al. Self-extinguishing polypropylene with a mass fraction of 9% intumescent additive- A new physical way for enhancing the fire retardant efficiency. *Polym Degrad Stabil*. 2013;98:79-86.
- [84] Gao S, Li B, Bai P, Zhang S. Effect of polysiloxane and silane-modified SiO₂ on a novel intumescent flame retardant polypropylene system. *Polym Adv Technol*. 2011;22:2609-16.
- [85] Feng C, Zhang Y, Liang D, Liu S, Chi Z, Xu J. Flame retardancy and thermal degradation behaviors of polypropylene composites with novel intumescent flame retardant and manganese dioxide. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2013;104:59-67.
- [86] Nazare S, Hull TR, Biswas B, Samyn F, Bourbigot S, Jama C, et al. Study of the Relationship Between Flammability and Melt Rheological Properties of Flame-Retarded Poly(Butylene Terephthalate) Containing Nanoclays. *Fire Retardancy of Polymers: New Strategies and Mechanisms*. Cambridge: Royal Soc Chemistry; 2009. p. 168-83.
- [87] Yang W, Hu Y, Tai Q, Lu H, Song L, Yuen RKK. Fire and mechanical performance of nanoclay reinforced glass-fiber/PBT composites containing aluminum hypophosphite particles. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2011;42:794-800.
- [88] Brehme S, Köppl T, Scharrel B, Fischer O, Altstädt V, Pospiech D, et al. Phosphorus Polyester — an Alternative to Low-Molecular-Weight Flame Retardants in Poly(Butylene Terephthalate)? *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2012;213:2386-97.
- [89] Liu P, Liu M, Gao C, Wang F, Ding Y, Wen B, et al. Preparation, characterization and properties of a halogen-free phosphorous flame-retarded poly(butylene terephthalate) composite based on a DOPO derivative. *J Appl Polym Sci*. 2013;130:1301-7.
- [90] Köppl T, Brehme S, Wolff-Fabris F, Altstadt V, Scharrel B, Döring M. Structure-property relationships of halogen-free flame-retarded poly(butylene terephthalate) and glass fiber reinforced PBT. *J Appl Polym Sci*. 2012;124:9-18.
- [91] Braun U, Bahr H, Sturm H, Scharrel B. Flame retardancy mechanisms of metal phosphinates and metal phosphinates in combination with melamine cyanurate in glass-fiber reinforced poly(1,4-butylene terephthalate): the influence of metal cation. *Polym Adv Technol*. 2008;19:680-92.
- [92] Braun U, Scharrel B. Flame Retardancy Mechanisms of Aluminium Phosphinate in Combination with Melamine Cyanurate in Glass-Fibre-Reinforced Poly(1,4-butylene terephthalate). *Macromolecular Materials and Engineering*. 2008;293:206-17.
- [93] Qu H, Liu X, Xu J, Ma H, Jiao Y, Xie J. Investigation on Thermal Degradation of Poly(1,4-butylene terephthalate) Filled with Aluminum Hypophosphite and Trimer by Thermogravimetric Analysis–Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Thermogravimetric Analysis–Mass Spectrometry. *Ind Eng Chem Res*. 2014;53:8476-83.

- [94] Alongi J, Ciobanu M, Malucelli G. Sol–gel treatments for enhancing flame retardancy and thermal stability of cotton fabrics: optimisation of the process and evaluation of the durability. *Cellulose*. 2011;18:167-77.
- [95] Alongi J, Ciobanu M, Malucelli G. Novel flame retardant finishing systems for cotton fabrics based on phosphorus-containing compounds and silica derived from sol–gel processes. *Carbohydrate Polymers*. 2011;85:599-608.
- [96] Alongi J, Ciobanu M, Malucelli G. Sol–gel treatments on cotton fabrics for improving thermal and flame stability: Effect of the structure of the alkoxysilane precursor. *Carbohydrate Polymers*. 2012;87:627-35.
- [97] Alongi J, Colleoni C, Rosace G, Malucelli G. The role of pre-hydrolysis on multi step sol–gel processes for enhancing the flame retardancy of cotton. *Cellulose*. 2013;20:525-35.
- [98] Alongi J, Colleoni C, Rosace G, Malucelli G. Phosphorus- and nitrogen-doped silica coatings for enhancing the flame retardancy of cotton: Synergisms or additive effects? *Polym Degrad Stabil*. 2013;98:579-89.
- [99] Alongi J, Malucelli G. State of the art and perspectives on sol-gel derived hybrid architectures for flame retardancy of textiles. *Journal of Materials Chemistry*. 2012;22:21805-9.
- [100] Punyacharoennon P, Charuchinda S, Srikulkit K. Grafting and phosphonic acid functionalization of hyperbranched polyamidoamine polymer onto ultrafine silica. *J Appl Polym Sci*. 2008;110:3336-47.
- [101] Dong Q, Ding Y, Wen B, Wang F, Dong H, Zhang S, et al. Improvement of thermal stability of polypropylene using DOPO-immobilized silica nanoparticles. *Colloid Polym Sci*. 2012;290:1371-80.
- [102] Dong Q, Liu M, Ding Y, Wang F, Gao C, Liu P, et al. Synergistic effect of DOPO immobilized silica nanoparticles in the intumescent flame retarded polypropylene composites. *Polym Adv Technol*. 2013;24:732-9.
- [103] Kawahara T, Yuuki A, Hashimoto K, Fujiki K, Yamauchi T, Tsubokawa N. Immobilization of flame-retardant onto silica nanoparticle surface and properties of epoxy resin filled with the flame-retardant-immobilized silica (2). *Reactive & Functional Polymers*. 2013;73:613-8.
- [104] Ma H-Y, Tong L-F, Xu Z-B, Fang Z-P. Functionalizing Carbon Nanotubes by Grafting on Intumescent Flame Retardant: Nanocomposite Synthesis, Morphology, Rheology, and Flammability. *Advanced Functional Materials*. 2008;18:414-21.
- [105] Lai XJ, Zeng XR, Li HQ, Yin CY, Zhang HL, Liao F. Synergistic effect of phosphorus-containing nanosponges on intumescent flame-retardant polypropylene. *J Appl Polym Sci*. 2011;125:1758-65.
- [106] Song Pa, Liu H, Shen Y, Du B, Fang Z, Wu Y. Fabrication of dendrimer-like fullerene (C60)-decorated oligomeric intumescent flame retardant for reducing the thermal oxidation and flammability of polypropylene nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry*. 2009;19:1305-13.
- [107] Suardana NPG, Ku MS, Lim JK. Effects of diammonium phosphate on the flammability and mechanical properties of bio-composites. *Materials & Design*. 2011;32:1990-9.
- [108] Patel P, Hull TR, Stec AA, Lyon RE. Influence of physical properties on polymer flammability in the cone calorimeter. *Polym Adv Technol*. 2011;22:1100-7.

- [109] Kashiwagi T, Shields JR, Harris RH, Davis RD. Flame-retardant mechanism of silica: Effects of resin molecular weight. *J Appl Polym Sci.* 2003;87:1541-53.
- [110] Oztekin ES, Crowley SB, Lyon RE, Stoliarov SI, Patel P, Hull TR. Sources of variability in fire test data: A case study on poly(aryl ether ether ketone) (PEEK). *Combustion and Flame.* 2012;159:1720-31.
- [111] Fina A, Feng J, Cuttica F. In-depth radiative heat transmittance through polypropylene/nanoclay composites. *Polym Degrad Stabil.* 2013;98:1030-5.
- [112] Clerc L, Ferry L, Leroy E, Lopez-Cuesta J-M. Influence of talc physical properties on the fire retarding behaviour of (ethylene-vinyl acetate copolymer/magnesium hydroxide/talc) composites. *Polym Degrad Stabil.* 2005;88:504-11.
- [113] Tabuani D, Ceccia S, Camino G. Polypropylene Nanocomposites, Study of the Influence of the Nanofiller Nature on Morphology and Material Properties. *Macromolecular Symposia.* 2011;301:114-27.
- [114] Kashiwagi T, Mu M, Winey K, Cipriano B, Raghavan SR, Pack S, et al. Relation between the viscoelastic and flammability properties of polymer nanocomposites. *Polymer.* 2008;49:4358-68.
- [115] Bourbigot S, Duquesne S, Jama C. Polymer Nanocomposites: How to Reach Low Flammability? *Macromolecular Symposia.* 2006;233:180-90.
- [116] Quach Y, Cinausero N, Sonnier R, Longuet C, Lopez-Cuesta J-M. Barrier effect of flame retardant systems in poly(methyl methacrylate): Study of the efficiency of the surface treatment by octylsilane of silica nanoparticles in combination with phosphorous fire retardant additives. *Fire Mater.* 2012;36:590-602.
- [117] Cassagnau P. Melt rheology of organoclay and fumed silica nanocomposites. *Polymer.* 2008;49:2183-96.
- [118] Batistella M, Otazaghine B, Sonnier R, Caro-Bretelle A-S, Petter C, Lopez-Cuesta J-M. Fire retardancy of ethylene vinyl acetate/ultrafine kaolinite composites. *Polym Degrad Stabil.* 2014;100:54-62.

CHAPITRE II : Matériaux et méthodes

Sommaire

I. Caractéristiques des produits utilisés	63
I.1. Les matrices polymères	63
I.1.1. Le polypropylène.....	63
I.1.2. Le polybutylène téréphtalate.....	63
I.2. Les silices.....	64
I.3. Les retardateurs de flamme	65
II. Nouvelles voies d'ignifugation des matériaux : modification de surface des silices	66
II.1. Protocole de « greffage » de la silice.....	66
II.1.1. 1 ^{ère} technique : modification des silices par des alcoxysilanes via des liaisons Si-O-Si	66
II.1.2. 2 ^{ème} technique : traitement des silices par des composés phosphorés ne portant pas de groupement alcoxysilane	67
II.2. Protocole d'imprégnation de la silice	68
II.3. Méthodes de caractérisation des silices	69
II.3.1. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	69
II.3.2. Analyse élémentaire (AE).....	69
II.3.3. Résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide	69
II.3.4. Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)	70
II.3.5. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	70
II.4. Caractérisations de la modification des charges	70
II.4.1. Modification par le SiP	70
II.4.2. Modification par le SiN.....	75
II.4.3. Modification par des composés phosphorés ne portant pas de groupement alcoxysilane	78
II.4.4. Comparaison morphologique.....	82
III. Techniques expérimentales.....	83
III.1. Mise en œuvre des matériaux.....	83
III.1.1. Composites ignifugés à base de PP.....	84
III.1.2. Composites à base de PBT	84
III.2. Méthodes de caractérisation et d'étude du comportement au feu des matériaux	85
III.2.1. Analyse thermogravimétrique	85
III.2.2. MEB-EDX.....	85
III.2.3. Mesures rhéologiques	85
III.2.4. Résonance Magnétique Nucléaire du liquide	86
III.2.5. Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)	86
III.2.6. Microcalorimétrie de combustion (PCFC).....	86
III.2.7. Cône calorimétrie.....	88
III.2.8. Tests au feu industriels : Indice limite d'oxygène et test UL-94	90
IV. Conclusion.....	91
V. Références	92

Ce chapitre est dédié, dans une première partie, à la présentation des matériaux utilisés pour la préparation des composites ignifugés, à savoir le polypropylène et le polybutylène téréphtalate, ainsi que différentes silices qui seront modifiées pour porter des groupements ignifugeants. Nous décrirons ensuite, dans une deuxième partie, les protocoles de modification des silices, ainsi que leurs caractéristiques. Enfin, nous présenterons les techniques utilisées pour la mise en œuvre des matériaux composites, ainsi que les méthodes expérimentales qui nous ont servi à déterminer et comprendre leur comportement au feu.

I. Caractéristiques des produits utilisés

I.1. Les matrices polymères

I.1.1. Le polypropylène

Le polypropylène utilisé dans cette étude est un copolymère hétérophasé à blocs PP-PE, commercialisé par Total sous le nom de PPC 7760®. Cette matrice sert à la fabrication de sièges de stade, injectés par la société Grosfillex.

Quelques caractéristiques de ce polymère, extraites des fiches techniques du fournisseur, sont données dans le Tableau II- 1.

Tableau II- 1 : Caractéristiques du PPC 7760.

Propriétés	PPC7760
Indice de fluidité (g/10min)	15
Température de fusion (°C)	165
Densité	0,905

I.1.2. Le polybutylène téréphtalate

Le PBT est utilisé par la société ERCE Plasturgie, notamment pour la préparation de tuiles photovoltaïques. Le PBT qui sert à cette fabrication contient des fibres de verre et du noir de carbone. Dans le cadre de cette étude, nous avons choisi de travailler avec la matrice de base, contenant le moins d'additifs possible (à savoir sans fibre de verre, ni noir de carbone). La société nous a donc fourni le PBT Crastin ® S600F40 NC010, commercialisé par DuPont™. Les caractéristiques de cette matrice, annoncées par le fournisseur, sont présentées dans le Tableau II- 2.

Tableau II- 2 : Caractéristiques du PBT S600F40 NC010

Propriétés	PBT S600F40 NC010
Indice de fluidité (g/10min)	32,9
Température de fusion (°C)	225
Densité	1,31
Indice Limite d'Oxygène (%)	22
Classement UL-94	HB

I.2. Les silices

Comme nous avons pu le voir dans la synthèse bibliographique, la silice est une charge qui peut être utilisée pour améliorer le comportement au feu. Elle peut notamment servir à introduire des composés ignifugeants dans une matrice, par le biais d'imprégnation ou de greffage. La majorité des études menées dans ce travail ont été effectuées à partir de deux silices fournies et commercialisées par Solvay : la silice Zéosil® 1165MP et la silice Tixosil® T365. Ce sont des silices précipitées amorphes, la première se présentant sous forme de microperles, alors que la seconde est micronisée. Le nombre d'hydroxyles de surface de ces silices est estimé à 10-15/nm² par le fournisseur.

Afin de voir quelle peut être l'influence de la surface spécifique et de la porosité d'une silice sur le comportement au feu des composites, des silices de caractéristiques différentes de celles présentées précédemment vont également être utilisées pour une partie des travaux. Les propriétés physico-chimiques des silices sont présentées dans le Tableau II- 3.

Tableau II- 3 : Caractéristiques des silices.

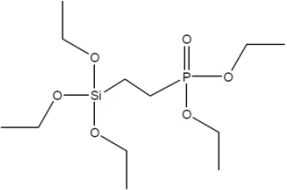
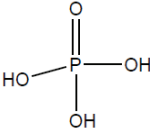
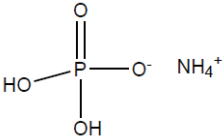
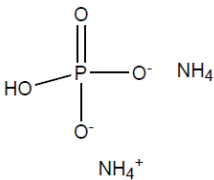
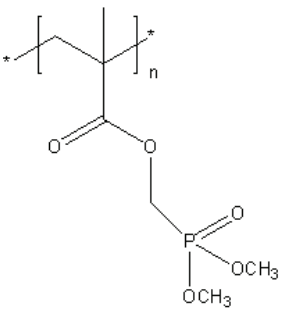
	Fournisseur	Taille (D50, µm)	Humidité (%m)	Surface spécifique BET (m ² /g)	Masse volumique apparente (kg/m ³)	Porosité (cm ³ /g)
Tixosil T365	Solvay	3,5-4	5,3	168	50-150	7,91
Zéosil 1165MP	Solvay	250	6,7	173	200-300	3,13
Sidistar 120	Elkem	0,15	-	15-30	150-700	≈0
Tixosil T38X	Solvay	200	≤8	≈160	300	2,1
Zéosil premium 200MP	Solvay	200	5-8	222	300	3,37
HRS 1200MP	Solvay	200	5-8	182	300	3,88
HDK H20 (hydrophobe)	Wacker	-	<0,6	170-230	-	-

Pour la suite, les silices Tixosil T365 et Zéosil 1165MP seront respectivement nommées T et Z.

I.3. Les retardateurs de flamme

D'après la littérature, les retardateurs de flamme à base de phosphore peuvent intervenir sur le mécanisme de dégradation des matrices polymères à la fois en phase condensée et en phase gazeuse. Les différents composés phosphorés qui ont été choisis pour étudier le comportement au feu des composites à base de PP et PBT sont présentés dans le Tableau II- 4.

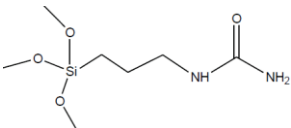
Tableau II- 4 : Caractéristiques des retardateurs de flamme utilisés pour l'ignifugation des composites via modification des silices.

Composé	Structure	Fournisseur	Masse molaire (g/mol)	%m de phosphore
Diéthylphosphato Ethyltriéthoxysilane (SiP)		ABCR	328	9,5
Acide phosphorique (AP)		Sigma-Aldrich	98	31,6
Phosphate de monoammonium (MAP)		Sigma-Aldrich	115	27,0
Phosphate de diammonium (DAP)		SDS	132	23,5
Poly(diméthyl(méthacryloyloxy)-méthyl phosphonate) (pMAPC1)		Synthétisé au C2MA (Cf. Annexe1)	-	14,9

Un composé azoté a également été choisi pour l'étude de la synergie entre composés phosphorés et azotés dans le PP. En effet, des études ont montré que des polyamides pouvaient être utilisés comme agent de charbonnement d'un système intumescent dans le

polypropylène [1-3]. Nous avons donc choisi un précurseur (SiN Tableau II- 5) de structure rappelant celle d'un polyamide et pouvant être greffé ou imprégné sur nos silices.

Tableau II- 5 : Caractéristiques du SiN utilisé pour l'étude de synergie entre composés azotés et composés phosphorés.

Composé	Structure	Fournisseur	Masse molaire (g/mol)
Ureidopropyl triméthoxysilane (SiN)		ABCR	222

II. Nouvelles voies d'ignifugation des matériaux : modification de surface des silices

Le but de la modification de surface de la silice est de permettre, non seulement d'avoir une action physique de la charge, mais aussi d'agir par voie chimique afin d'améliorer le comportement au feu des matériaux. Pour cela, deux techniques ont été utilisées, la première par greffage et la seconde par imprégnation.

II.1. Protocole de « greffage » de la silice

Deux techniques de modification par « greffage » des silices ont été réalisées suivant le type de RF utilisé :

II.1.1. 1^{ère} technique : modification des silices par des alcoxysilanes via des liaisons Si-O-Si

Pour ce premier type de modification, nous avons suivi le protocole de greffage de la silice par le SiP utilisé précédemment au laboratoire, dans le cadre de la thèse de Perrine Van Nieuwenhyse [4]. Celui-ci permettait alors d'obtenir un taux de greffage massique d'environ 5%.

La silice est préalablement séchée à 80°C sous vide pendant une nuit, afin de libérer les hydroxyles de surface. Il s'agit ensuite d'agiter sous reflux un mélange de rapport massique 2/1 silice/alcoxysilane dans du toluène anhydre pendant 48h. La poudre obtenue après évaporation du solvant est ensuite purifiée au soxhlet pendant 72h, permettant d'extraire, grâce à la vapeur de propan-2-ol, le surplus d'alcoxysilane (résidu constitué d'espèces condensées) n'ayant pas réagi avec la silice. Enfin, la silice est une nouvelle fois séchée en

étuve à 80°C sous vide pendant une nuit. L'intérêt de ce protocole est d'éviter une condensation trop importante des précurseurs sur eux-mêmes.

Les réactions susceptibles de se produire lors du greffage sont :

- La réaction de condensation entre silanol des précurseurs et silanol de surface de la silice :



- La réaction de condensation entre méthoxysilane ou éthoxysilane des précurseurs et silanol de surface de la silice :



Où M est P(O)(OEt)_2 dans le cas du SiP, et $\text{CH}_2\text{NHCONH}_4$ dans le cas du SiN

La silice T étant moins dense que la silice Z, sa modification, en grande quantité, nécessite d'être réalisée en plusieurs fois par ce protocole. Pour des soucis de praticité et de durée de manipulation, nous avons donc choisi d'effectuer préférentiellement les autres traitements sur la silice Z afin de réaliser des comparaisons sur les mêmes silices modifiées.

II.1.2. 2^{ème} technique : traitement des silices par des composés phosphorés ne portant pas de groupement alcoxysilane

Pour cette seconde méthode de modification, nous avons décidé de suivre le protocole décrit dans les travaux de thèse de Gaëlle Dorez [5], par lequel le traitement de fibres naturelles était effectué avec différents phosphates.

De la même manière que pour le premier protocole, la silice Z est tout d'abord séchée. Elle est ensuite mise sous agitation à reflux avec 10%_m de RF (AP, MAP ou DAP) dans de l'éthanol anhydre pendant 5h. Une fois la réaction terminée, le solvant est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif puis la poudre obtenue est séchée en étuve à 80°C sous vide pendant une nuit.

Lors de ce traitement, les liaisons susceptibles de se former entre la silice et le phosphate sont des liaisons Si-O-P.

En outre, la silice Z a subi un traitement par le p(MAPC1). Cette modification a été effectuée par le Centre des Matériaux des Mines d'Alès (C2MA). Elle a été réalisée en introduisant un mélange silice/p(MAPC1) dans un rapport massique 10/1 dans de l'éthanol, au sein d'un

réacteur sous agitation mécanique. Le mélange est chauffé et porté à reflux pendant 6h. Une fois la réaction terminée, le solvant est extrait à l'aide d'un évaporateur rotatif et la silice obtenue est séchée à l'étuve pendant une nuit à 50°C. Ici aucune liaison Si-O-P n'est susceptible de se produire, cette technique permet alors probablement d'introduire le pMAPC1 dans les pores de la silice Z.

II.2. Protocole d'imprégnation de la silice

Une autre méthode a été utilisée pour la modification des silices, il s'agit de l'imprégnation des charges par le RF (SiP et SiN). Le but de cette seconde technique d'introduction des RF via les silices, est de pouvoir apporter une quantité de composés ignifugeants supérieure à celle apportée via le greffage. Ainsi, 50%_m de silices pourront être imprégnées par 50%_m de RF, via le procédé décrit ci-dessous.

L'imprégnation de la silice est réalisée par la société Solvay, au laboratoire du Centre de Recherche et Technologie de Lyon. Les manipulations sont effectuées à température ambiante, à l'aide du montage présenté Figure II- 1 comprenant une cuve inclinée tournante et une seringue.

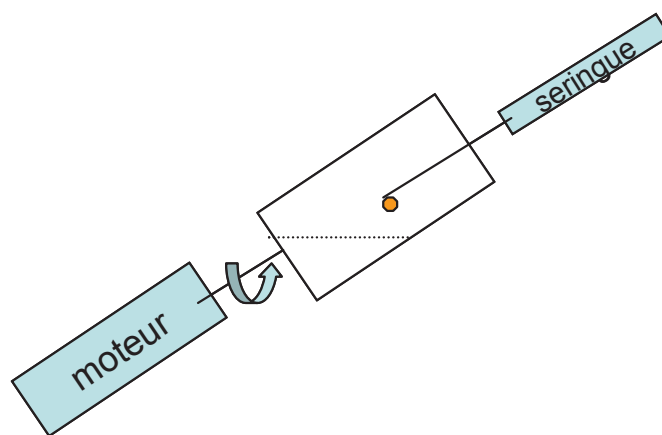


Figure II- 1 : Montage à cuve inclinée rotative.

La silice est séchée pendant 5h sous vide à 110°C en couche mince. Son taux d'eau final est estimé à 4.8%_m à l'aide d'une thermobalance à 160°C. Elle est ensuite introduite dans la cuve sous une agitation de 40tr/min. Le RF est alors déposé goutte à goutte, sur la silice en agitation, à l'aide de la seringue. Seules les micropertes de silice Z sont de bonnes candidates pour cette méthode de modification. En effet, la silice T, étant plus fine et plus volatile, n'a pas pu être imprégnée.

II.3. Méthodes de caractérisation des silices

II.3.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Dans le cas de l'étude de la modification de surface des silices, l'ATG a été utilisée pour estimer le taux de retardateur de flamme présent au sein des charges. Les mesures ont été effectuées à l'aide de l'appareil TA SDT Q600 de la société Thermal Analysis Instrument. Les charges ont été soumises, avant et après traitement, à une rampe en température de 10°C/min, allant de la température ambiante jusqu'à 800°C, sous air.

II.3.2. Analyse élémentaire (AE)

Les analyses élémentaires ont été réalisées par le Service Central d'Analyse (SCA) du CNRS de Villeurbanne. Les quantités de silicium et de phosphore contenues dans les échantillons sont déterminées à l'aide d'un spectromètre d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES). L'élément azote est quant à lui dosé par catharométrie. Nous utiliserons également cette technique pour la caractérisation des résidus de combustion de nos composites.

Les quantités de composés retardateurs de flamme introduites sur les silices peuvent alors être estimées de deux façons : en ATG elles correspondent à la perte de masse (si le RF s'est totalement volatilisé), en analyse élémentaire, il suffit de diviser le taux de phosphore ou d'azote mesuré, par le pourcentage massique de ces éléments présent dans les composés retardateurs de flamme greffés ou imprégnés.

II.3.3. Résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide

Les expériences de RMN solide ont été effectuées au laboratoire de Chimie, Catalyse, Polymères et Procédés (C2P2) de CPE Lyon. Les analyses ont été réalisées sur des spectromètres Bruker, Avance 500 en CP-MAS pour le ^{29}Si , et Avance 300 en HPDEC-MAS pour le ^{31}P , à l'aide d'une sonde de 4mm. Les spectres du ^{29}Si et ^{31}P sont enregistrés à 99,32 MHz et 121,51MHz respectivement, pour des vitesses de rotation des échantillons de 5 kHz et 10 kHz. Les échantillons se présentent sous forme d'une fine poudre.

II.3.4. Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)

Les spectres IR-TF ont été réalisés sur des pastilles contenant 150mg de KBr et 1,5mg des silices traitées ou non, afin de prouver leur modification. Ces pastilles sont placées dans un spectromètre Nicolet iS10 de Thermo Scientific. Une série de 24 scans a été réalisée pour chaque échantillon dans un domaine de nombres d'onde allant de 4000 à 400 cm^{-1} .

II.3.5. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La morphologie des silices a été observée au laboratoire C2MA de l'Ecole des Mines d'Alès. Les charges sont préalablement déposées sur les supports grâce à une laque argent, puis placées sous haut vide dans la chambre d'un microscope FEI Quanta 200. Les échantillons ont été observés sous une tension d'accélération de 10kV. Ce MEB est en outre équipé d'une sonde de microanalyse par énergie dispersive des rayons X (EDX) Voyager III de Noran, qui nous permet de quantifier le pourcentage massique d'éléments présents dans les résidus obtenus après ATG des silices modifiées.

II.4. Caractérisations de la modification des charges

II.4.1. Modification par le SiP

Comme nous l'avons décrit précédemment, les silices T et Z ont été traitées par le SiP via greffage (TgSiP et ZgSiP), alors que seule la silice Z a pu être modifiée par imprégnation (ZiSiP).

Les courbes ATG Figure II- 2 montrent bien les différences de pertes de masse entre silices avant et après modification, ainsi que la différence entre silice greffée (ZgSiP) et imprégnée par le SiP (ZiSiP). Le thermogramme du résidu de greffage, obtenu lors de l'étape de purification au soxhlet, est également reporté sur la figure, afin d'estimer la dégradation thermique du SiP lorsqu'il est condensé. En effet, lorsque cet alcoxysilane n'a pas subi de réactions d'hydrolyse-condensation, l'étude de sa décomposition thermique est impossible par ATG, puisqu'il s'évapore aux alentours de 200°C sous air avant même de se dégrader.

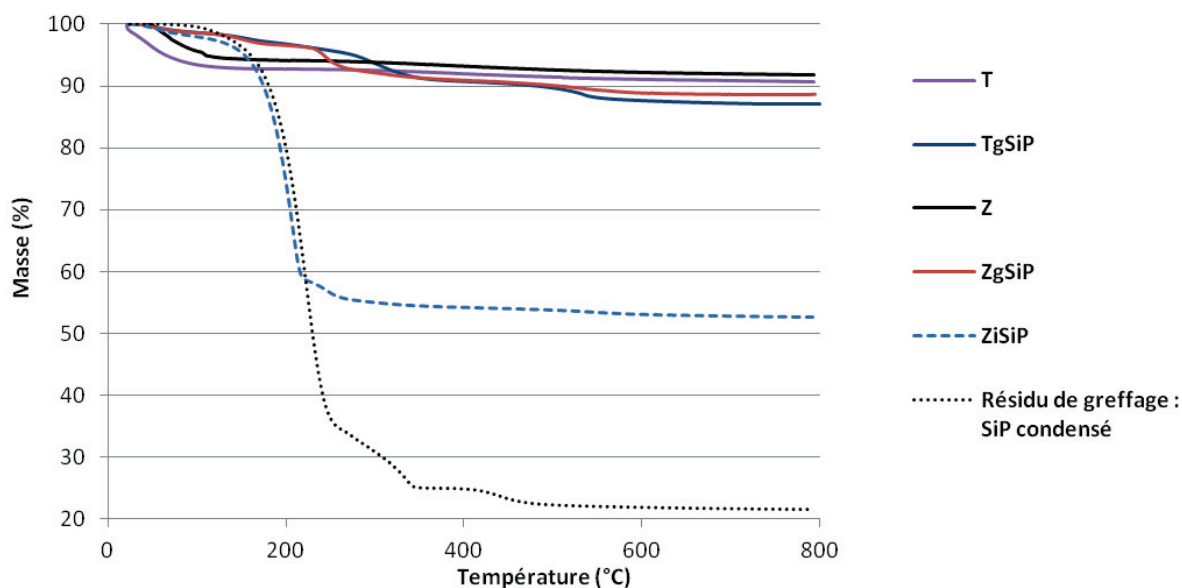


Figure II- 2 : Comportement thermique sous air des silices T et Z avant et après modification par le SiP.

Les deux silices Z et T présentent le même comportement, caractéristique de ce type de charge [6], avec une perte de masse totale d'environ 10%_m. Cette perte de masse s'effectue en deux temps : la première vers 100°C d'environ 8%_m, attribuée à l'eau adsorbée à la surface de la silice, et la seconde entre 150°C et 600°C, qui correspond à la déshydroxylation de la charge.

Les courbes obtenues dans le cas des silices modifiées par le SiP mettent en évidence une diminution de la perte d'eau aux alentours de 100°C. Cette différence, d'environ 7%_m en quantité d'eau contenue dans les charges avant et après traitement, est une preuve de la modification de la nature de la surface de la silice par le SiP. Cette diminution semble toutefois légèrement moins importante dans le cas de la silice imprégnée, ZiSiP, avec une perte estimée à environ 4,8%_m.

Outre cette première perte, trois pertes de masse supplémentaires sont visibles pour toutes les silices modifiées par le SiP. La première, vers 200°C, est significative de l'évaporation du SiP n'ayant pas réagi avec la surface de la charge. Pour une telle température, la perte de SiP est plus importante dans le cas de la silice ayant été modifiée par imprégnation. Les deux étapes de décomposition situées au-delà de 200°C sont dues à la dégradation du SiP condensé, comme le prouve le thermogramme du résidu de greffage.

Finalement, les quantités de SiP (Tableau II- 6), présentes au sein des silices TgSiP, ZgSiP et ZiSiP, sont calculées à l'aide de l'ATG au-delà de 150°C, afin de ne pas prendre en considération la quantité d'eau dans l'estimation.

Les résultats obtenus par analyse élémentaire (Tableau II- 6) nous permettent de connaître le taux exact de phosphore contenu au sein des charges. Alors que les compositions obtenues via le procédé de greffage sont identiques pour TgSiP et ZgSiP, le taux de phosphore présent sur la silice imprégnée, ZiSiP, est plus que triplé. Ces résultats sont du même ordre de grandeur que ceux estimés à l'aide des courbes d'analyses thermogravimétriques, dans le cas où le greffage s'effectuerait après une hydrolyse totale de la partie alcoxyasilane du SiP et par l'intermédiaire d'une seule liaison -O-Si. Dans le cas de la silice imprégnée nous considérons que le SiP ne s'est ni hydrolysé ni condensé. Les légères différences entre les rapports P/Si (estimé d'après les résultats d'ATG) et P/Si* (estimé d'après les résultats d'AE) pour les silices TgSiP, ZgSiP, ainsi que les différences entre les quantités de SiP calculées d'après les résultats d'ATG et d'analyse élémentaire, suggèrent toutefois que nous sous-estimons le taux de greffage par ATG, puisqu'il est probable qu'une partie du composé phosphoré soit encore présent sur les silices à 800°C.

Tableau II- 6 : Quantités de SiP et d'élément P (%m) calculées par ATG et compositions massiques (%m) en éléments Si et P détectées par analyse élémentaire.

	Estimé par ATG			D'après l'analyse élémentaire			
	Quantité de SiP	P	P/Si	Quantité de SiP*	Si*	P*	P/Si*
TgSiP	9,8	1,3	0,029	11,7	39,4	1,5	0,038
ZgSiP	7,9	1,0	0,022	11,1	39,3	1,4	0,036
ZiSiP	45,2	4,3	0,14	54,0	29,7	5,1	0,17

La présence de SiP et de ses espèces condensées sur les charges ayant subi le greffage, est révélée grâce aux spectres ^{29}Si et ^{31}P de RMN du solide (Figure II- 3 et Figure II- 4). En effet, comme le montre la Figure II- 3, les silices T et Z, avant greffage, sont structurées sous la forme d'espèces Q^4 $((\text{Si-O})_4\text{-Si})$, Q^3 $((\text{Si-O})_3\text{-Si-OR})$ et Q^2 $((\text{Si-O})_3\text{-Si-(OR)}_2)$. Les déplacements chimiques de ces espèces sont respectivement -111 ppm, -101 ppm et -93 ppm. Après traitement, de nouvelles espèces apparaissent à -51 ppm, -60 ppm et -69 ppm. Ces nouveaux pics sont attribués aux espèces $\text{T}^1((\text{Si-O})\text{-Si(OR)}_2\text{-R})$, probablement liées au greffage, et $\text{T}^2((\text{Si-O})_2\text{-Si(OR)-R})$ et $\text{T}^3((\text{Si-O})_3\text{-Si-R})$ dérivées de la condensation du SiP [7].

En outre, les spectres RMN ^{31}P (Figure II- 4) montrent la présence d'un pic fin à 33 ppm, caractéristique de la fonction phosphonate du SiP, pour les silices après greffage. Un épaulement est également visible sur les spectres à 24 ppm. Ce second signal a déjà été observé dans la littérature et est probablement dû à la formation d'espèces condensées de la fonction phosphonate [7].

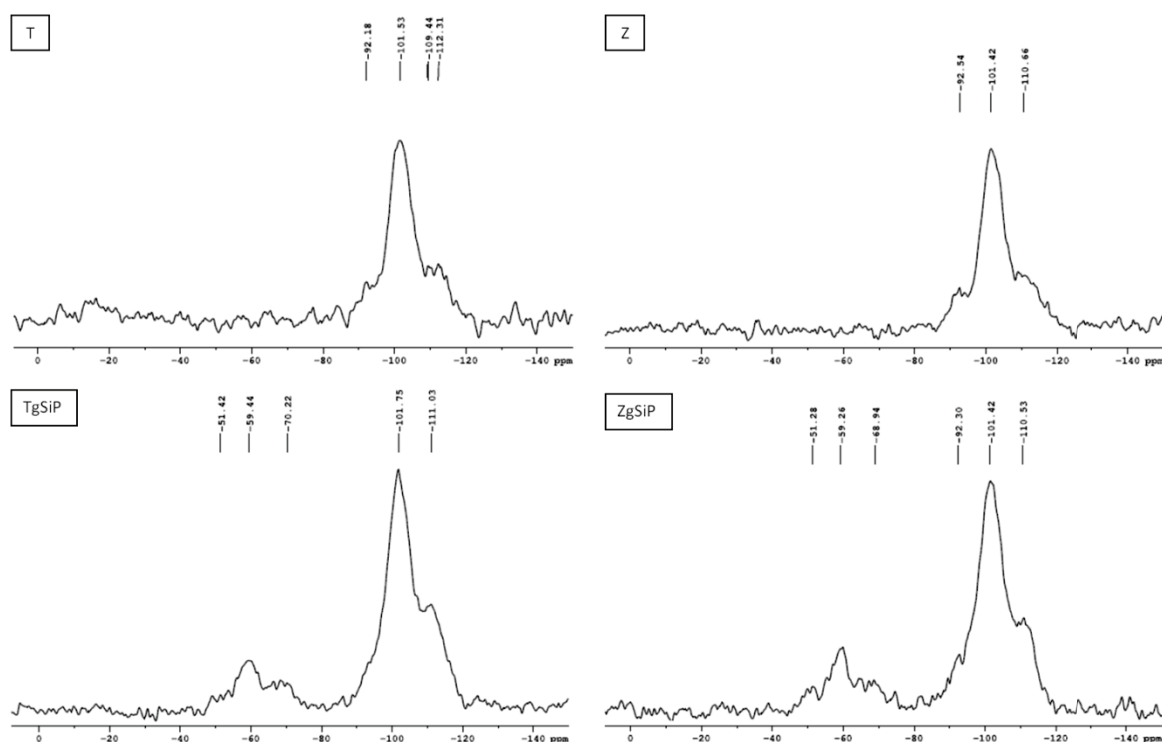


Figure II- 3 : Spectres RMN du solide du ^{29}Si des silices T et Z avant et après modification par le SiP.

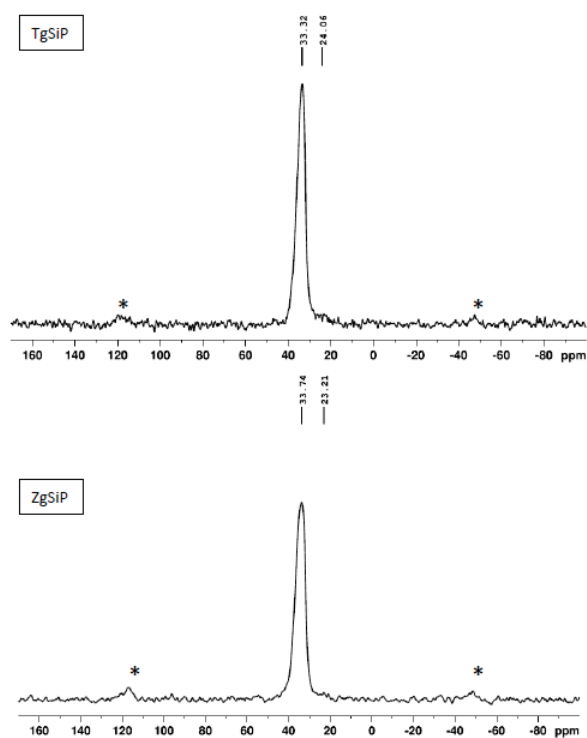


Figure II- 4 : Spectres RMN du solide du ^{31}P des silices TgSiP et ZgSiP.

D'après ces résultats et les travaux de Alongi *et al.* [8], l'organisation du SiP présent sur les silices T et Z peut être illustrée par la Figure II- 5.

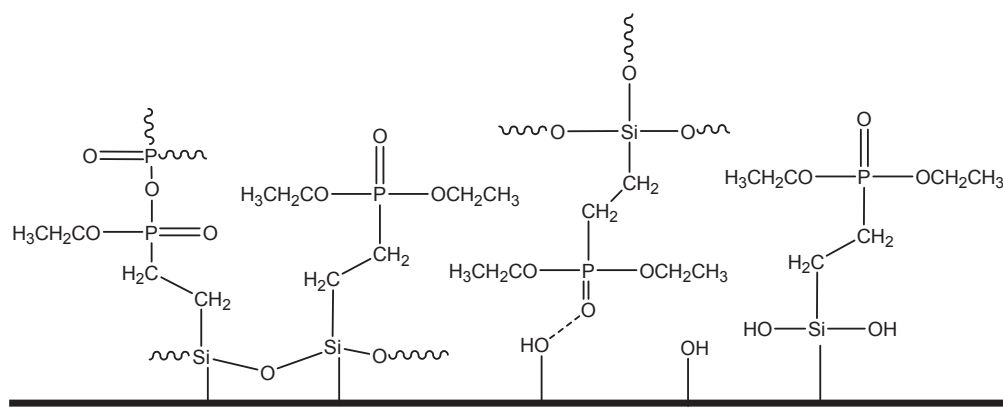


Figure II- 5 : Organisations possibles du SiP sur les silices greffées.

Les spectres IR-TF des différentes charges (Figure II- 6), nous permettent de retrouver les bandes caractéristiques de la silice [9]. En effet, la large bande entre 3800 et 3025 cm^{-1} , ainsi que le pic à 960 cm^{-1} , sont caractéristiques de la présence des fonctions hydroxyles présentes en surface de la charge. En outre, le large pic situé entre 1200 et 1000 cm^{-1} correspond aux groupes siloxanes $(-\text{Si-O})_n$, alors que celui à 1600 cm^{-1} est attribué à l'eau adsorbée. Après modification par le SiP, l'apparition de nouveaux pics est mise en évidence. Pour toutes les charges modifiées TgSiP, ZgSiP et ZiSiP, les différences avec les charges non traitées sont visibles dans trois régions :

- 3000-2800 cm^{-1} : élongation des groupements C-H de l'alcoxysilane
- 1450-1350 cm^{-1} : déformation des CH_2 et CH_3 des fonctions éthoxy, et déformation des liaisons Si-CH_2
- Vers 670 cm^{-1} : déformation des liaisons Si-O-Si du précurseur

Lorsque l'on augmente le taux de SiP présent sur la silice Z, les bandes caractéristiques du précurseur phosphoré sont mieux définies. On peut alors distinguer la présence de liaisons P=O à 1228 cm^{-1} [8, 10].

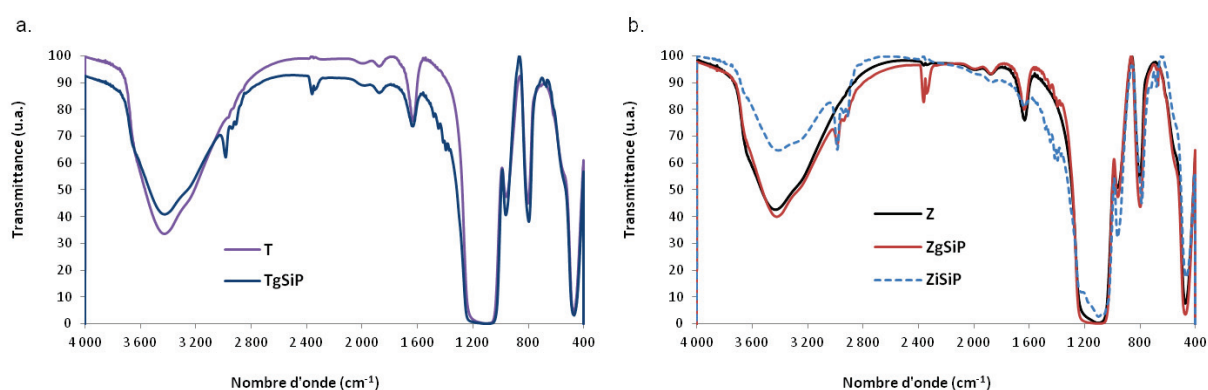


Figure II- 6 : Spectres IR-TF des charges (a) Z et (b) T avant et après modification par le SiP.

Pour conclure, malgré des morphologies initiales différentes, les silices Z et T se comportent de la même façon avant et après traitement par le SiP. C'est pourquoi, comme nous l'avons précisé précédemment, les modifications suivantes seront uniquement effectuées sur la silice Z. En outre, il est mis en évidence qu'un taux de phosphore plus important est introduit au sein de la silice Z grâce au procédé d'imprégnation. La grande majorité du SiP contenue dans la silice ZiSiP n'est toutefois pas liée à la charge, comme le montrent les résultats ATG.

II.4.2. Modification par le SiN

De la même façon que pour les silices modifiées par le SiP, les courbes d'analyse thermogravimétrique (Figure II- 7) mettent en évidence les différences de comportement thermique de la silice Z avant et après traitement avec le SiN. Le thermogramme du précurseur est également reporté sur la figure. Il montre que l'acoxysilane se décompose à partir de 150°C en trois étapes principales, en formant un résidu d'environ 22%.

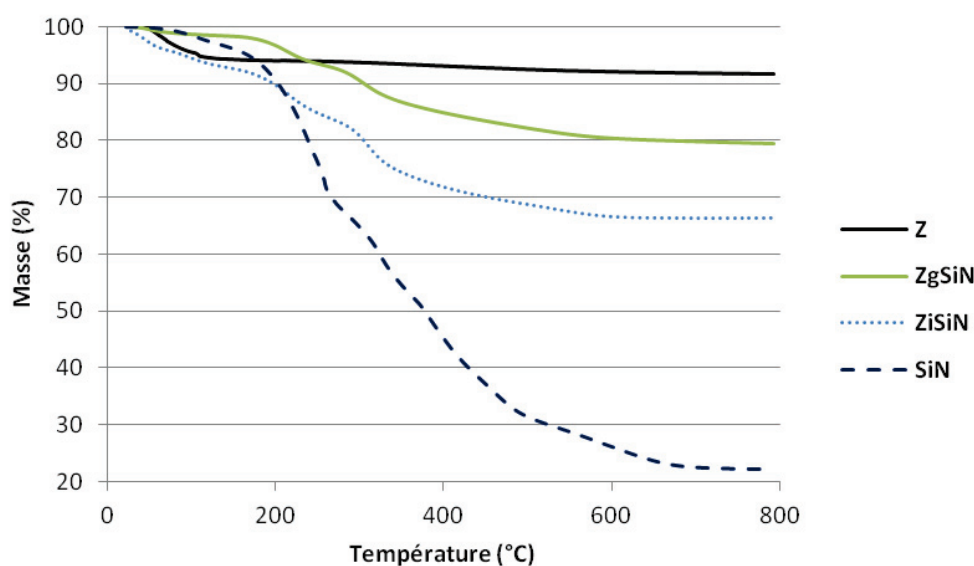


Figure II- 7 : Comportement thermique sous air de la silice Z avant et après modification par le SiN.

Les thermogrammes des silices greffée (ZgSiN) et imprégnée par le SiN (ZiSiN), présentent plusieurs pertes de masse. La première, située vers 100°C, correspond à la perte d'eau physisorbée sur les silices. Il est à noter que cette perte d'eau est moins importante pour la silice greffée que pour les silices non traitée ou imprégnée. Ceci est une preuve de la modification de surface de la silice par l'alcoxysilane lors du greffage. Au-delà de 150°C, nous observons la décomposition de l'acoxysilane SiN.

Tout comme pour le SiP, les quantités de SiN contenues dans les charges sont estimées par ATG (Tableau II- 7) à partir de 150°C, afin de s'affranchir de la présence d'eau et d'éventuelles traces de solvants. Ici encore nous considérons que lors du greffage le SiN s'est totalement hydrolysé et a subi une condensation, alors que par imprégnation nous partons du principe que ces réactions n'ont pas lieu. Le taux d'incorporation de l'alcoxysilane est une nouvelle fois plus important par la technique d'imprégnation que par greffage. Les différences observées sont néanmoins plus faibles que dans le cas de la modification par le SiP, le taux de greffage par le SiN étant plus important que le taux de greffage par le l'alcoxysilane phosphoré.

Les compositions en éléments Si et N obtenues par analyse élémentaire sont données Tableau II- 7. Les différences obtenues pour les rapports N/Si (estimé d'après les résultats d'ATG) et N/Si* (estimé d'après les résultats d'AE), ainsi que sur les quantités de SiN calculées d'après les résultats d'ATG et d'analyse élémentaire, sont vraisemblablement dues au fait que le SiN lui-même forme un résidu après décomposition, présent sur les charges à 800°C. Les différences peuvent en outre être dues à des incertitudes de mesure puisque les analyses sont réalisées sur de très faibles quantités.

Tableau II- 7 : Quantités de SiN et d'élément N (%m) calculées par ATG et compositions massiques (%m) en éléments Si et N détectés en analyse élémentaire.

	Estimé par ATG			D'après l'analyse élémentaire			
	Quantité de SiN	N	N/Si	Quantité de SiN*	Si*	N*	N/Si*
ZgSiN	18,9	2,9	0,072	25,0	35,2	3,9	0,11
ZiSiN	26,1	3,2	0,085	54,0	37,2	6,8	0,18

Tout comme pour les silices greffées par le SiP, le spectre RMN solide du ^{29}Si de ZgSiN a été enregistré (Figure II- 8). Il permet de constater la formation d'espèces T¹ (-50 ppm), T² (-59 ppm) et T³ (-67 ppm) après modification de la silice Z par le SiN, ce qui est révélateur du greffage mais aussi de la condensation des silanes du précurseur.

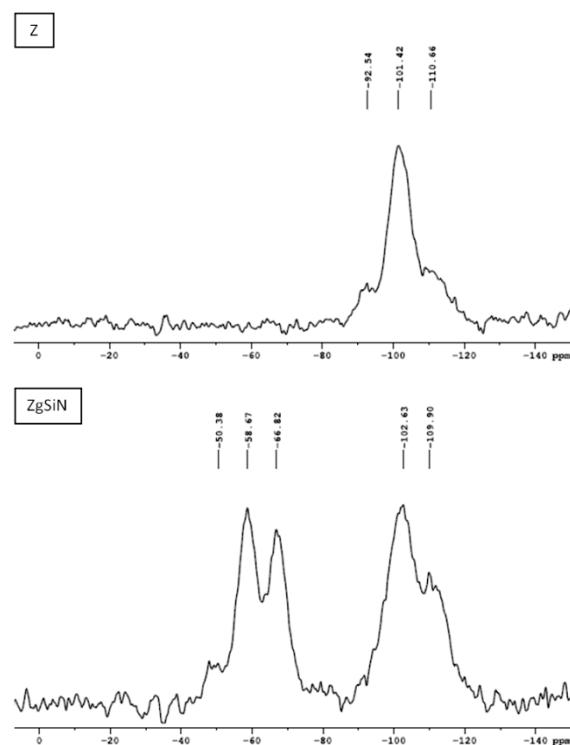


Figure II- 8 : Spectres RMN du solide du ^{29}Si de la silice Z avant et après greffage par le SiN.

Les spectres IR-TF présentés Figure II- 9 permettent de comparer les charges modifiées par le SiN avec la charge initiale.

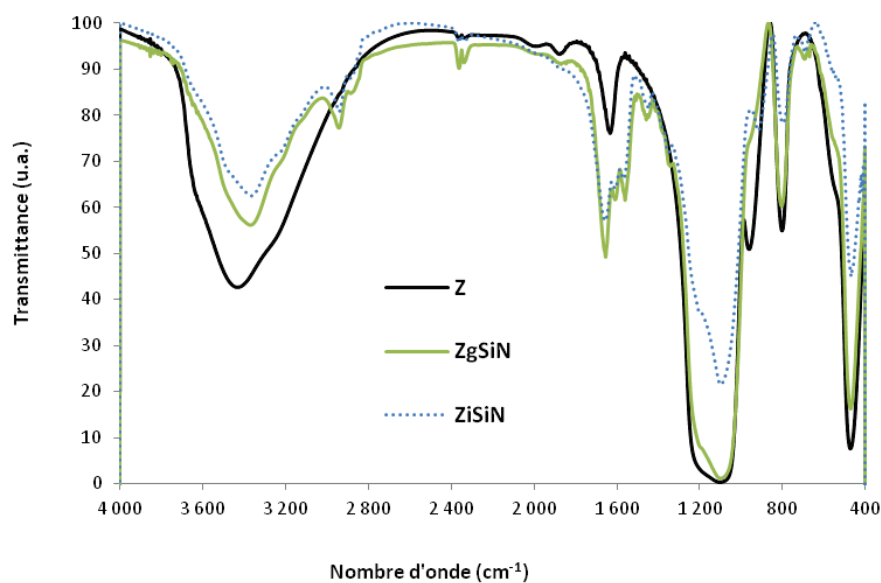


Figure II- 9 : Spectres IR-TF de la silice Z avant et après modification par le SiN.

Une série de nouveaux pics apparaît dans les zones suivantes [9, 11] :

- 3000-2800 cm^{-1} : élongations des liaisons -C-H présentes dans le SiN

- 1653, 1603 et 1559 cm^{-1} : respectivement élongation de la liaison C=O, déformation des NH_2 , ainsi que déformation et élongation des liaisons N-H et C-N
- 1457, 1348 cm^{-1} : déformation des CH_2
- 1200 cm^{-1} : déformation des liaisons $-\text{O}-\text{CH}_3$ de l'alcoxysilane
- Vers 680 cm^{-1} : déformation des nouvelles liaisons Si-O-Si du précurseur

Les différences observées en IR entre ZgSiN et ZiSiN ne sont pas significatives.

En conclusion, ces résultats nous ont montré que le taux de greffage de SiN sur la silice Z est plus important que celui du SiP. Cela est probablement dû à une réactivité des fonctions méthoxysilanes plus importante que celle des fonctions éthoxysilanes. Enfin, il a été montré que la méthode de modification par imprégnation permet d'incorporer un taux plus important d'alcoxysilane au sein de la silice Z. La différence entre ZgSiN et ZiSiN est toutefois moins flagrante que dans le cas de la modification par le SiP. La société Solvay a par ailleurs fait remarquer que, le SiN étant plus visqueux que le SiP, l'imprégnation par le SiN est moins homogène qu'avec l'alcoxysilane phosphoré.

II.4.3. Modification par des composés phosphorés ne portant pas de groupement alcoxysilane

Les thermogrammes de la silice Z modifiée par les différents composés phosphorés sont présentés sur la Figure II- 10. Ils montrent que les taux d'incorporation de ce type de composé sont du même ordre que ceux obtenus via greffage par le SiP. Tout comme pour les autres types de modification, une perte d'eau, et probablement d'éventuelles traces de solvant, est observée à environ 100°C. Cette perte est plus importante dans le cas de la modification par le pMAPC1, mais reste toutefois plus faible que la libération d'eau de la silice non traitée. Au-delà de 150°C, on observe différentes pertes représentatives de la décomposition des différents composés phosphorés.

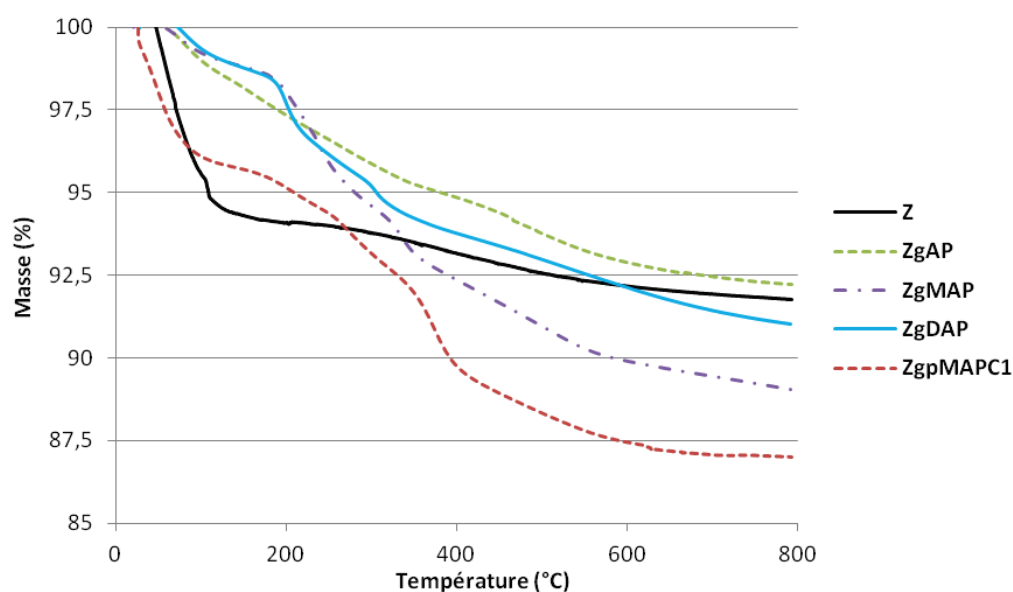


Figure II- 10 : Comportement thermique sous air de la silice Z avant et après modification par les composés phosphorés AP, MAP, DAP et pMAPC1.

Le taux de molécules phosphorées incorporées dans la silice Z est estimé à partir de 150°C par ATG (Tableau II- 8), afin de ne pas prendre en compte les quantités d'eau et de solvant dans le calcul.

Les résultats obtenus par analyse élémentaire (Tableau II- 8) montrent que le taux de phosphore incorporé sur la silice, via modification par les composés phosphorés, est plus important que par greffage du SiP. En outre, le rapport P/Si* (estimé d'après les résultats d'AE) est supérieur au rapport P/Si calculé d'après les résultats ATG. Ceci suggère que le taux de greffage est sous-estimé par ATG, puisqu'à 800°C, il est envisageable que des résidus des composés phosphorés soient toujours présents sur la silice.

Tableau II- 8 : Quantités de molécules phosphorées et d'élément P (%m) calculées par ATG et compositions massiques (%m) en éléments Si et P détectés par analyses élémentaires.

	Estimé par ATG			D'après l'analyse élémentaire			
	Quantité de composé phosphoré	P	P/Si	Quantité de composé phosphoré*	Si*	P*	P/Si*
ZgAP	5,6	1,8	0,041	10,1	33,4	3,2	0,095
ZgMAP	9,5	2,6	0,061	16,3	34,3	4,4	0,130
ZgDAP	7,8	1,8	0,042	10,6	36,0	2,5	0,069
ZgpMAPC1	8,7	1,3	0,030	8,0	30,2	1,2	0,040

Les spectres RMN du solide du ^{31}P (Figure II- 11) ont été uniquement réalisés dans le cas de la modification par le MAP, car on estime les résultats similaires dans le cas des autres modifications. Ils mettent en évidence un changement de la forme du pic caractéristique du

MAP à -0,78 ppm, lorsque celui-ci est présent sur la silice. En effet, pour ZgMAP, un épaulement est visible à -4,52 ppm, suggérant qu'une partie des liaisons –O-P a bien réagi. Ce nouveau signal est probablement dû à la formation de pyrophosphates [12], plutôt qu'à la formation de liaisons Si-O-P qui sont relativement instables (car sensibles à l'hydrolyse).

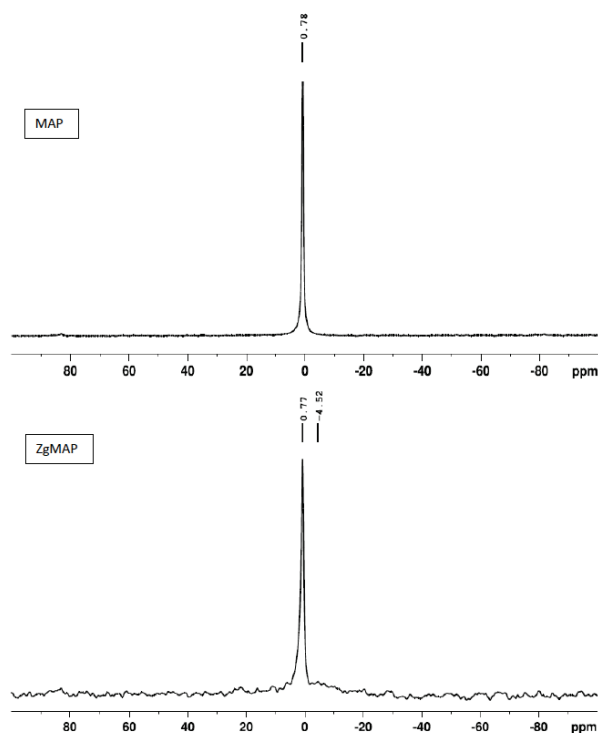


Figure II- 11 : Spectres RMN du solide du ^{31}P du phosphate MAP et de la silice greffée MAP, ZgMAP.

Les spectres IR des silices traitées avec les différents composés phosphorés sont donnés en Figure II- 12 et comparés avec la silice Z non traitée.

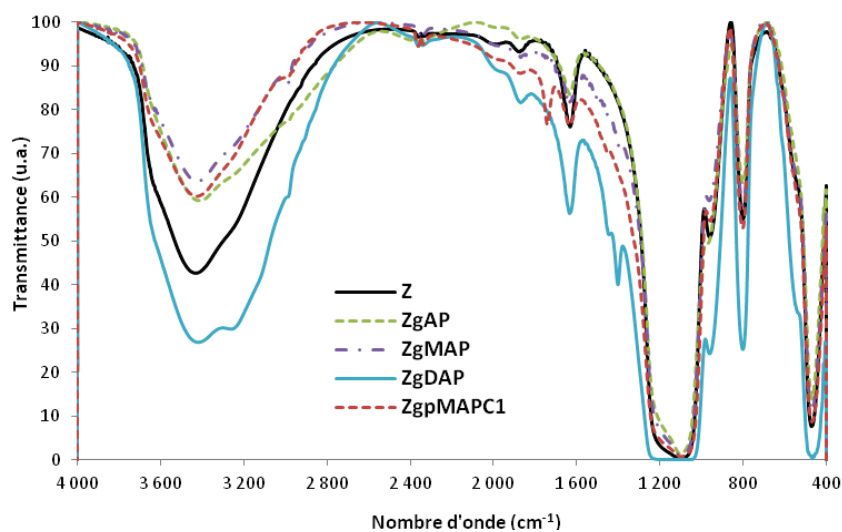


Figure II- 12 : Spectres IR-TF de la silice Z avant et après traitement par les composés phosphorés AP, MAP, DAP et pMAPC1.

De manière générale, pour toutes les modifications, un nouveau pic apparaît vers 2980 cm^{-1} , ce qui est probablement dû à la présence de liaisons P-OH ou C-H de POCH_3 . L'incorporation d'acide phosphorique ne modifie pas l'allure du spectre de la silice pour de plus faibles nombres d'onde. En ce qui concerne les autres modifications, nous pouvons voir la présence d'un pic à 1395 cm^{-1} pour ZgMAP et ZgDAP, qui pourrait être dû à la formation de pyrophosphate d'ammonium. Pour la silice modifiée par le pMAPC1, un pic correspondant à l'élongation des liaisons C=O est visible à 1740 cm^{-1} [9]. Il n'est pas possible de mettre en évidence la formation de liaisons Si-O-P car leurs vibrations sont situées entre 1070 et 855 cm^{-1} [9], ce domaine étant dominé par les bandes caractéristiques de la silice.

La présence des composés phosphorés au sein de la silice Z, par la voie de modification adoptée, a été mise en évidence. Il est toutefois difficile d'affirmer que des liaisons Si-O-P se sont bien formées. Les composés phosphorés sont probablement plutôt adsorbés dans les pores de la silice. Les taux de phosphore incorporés sont supérieurs à ceux obtenus via greffage par SiP.

Globalement nous avons pu constater que, en ATG, nous sous-estimons les taux de retardateurs de flamme intégrés sur les silices via greffage ou imprégnation. Ces résultats montrent qu'il est difficile de faire un bilan exact des quantités introduites, mais nous pouvons tout de même supposer que les taux de phosphore et d'azote se situent dans une certaine gamme de valeurs (entre les valeurs d'ATG et d'analyse élémentaire). Afin de trouver une explication aux différences observées, nous avons analysé par EDX les résidus d'ATG des silices Z modifiées par les composés phosphorés (mais pas des silices modifiées par le SiN, l'azote étant difficile à doser par cette technique). Les résultats ont montré que la majeure partie du phosphore reste dans le résidu après dégradation en ATG, comme le montre le Tableau II- 9, sauf pour la silice ZiSiP, pour laquelle le SiP semble s'être en grande partie évaporé. Cela explique donc pourquoi nos estimations en ATG sont globalement plus faibles que les résultats obtenus en analyse élémentaire.

Tableau II- 9 : Résultats de l'analyse EDX des résidus obtenus après dégradation des silices modifiées par ATG.

	Taux de résidus en ATG (%m)	Taux de phosphore dans le résidu en EDX (%m)	Taux de phosphore initial en AE (%m)	f_{Pcond}
ZgSiP	88,7	1,9	1,4	1,2
ZiSiP	52,7	1,9	5,1	0,2
ZgAP	92,1	3,1	3,2	0,9
ZgMAP	88,9	4,3	4,4	0,9
ZgDAP	90,7	2,0	2,5	0,7
ZgpMAPC1	87,5	1,5	1,2	1,1

$$\text{Avec } f_{\text{Pcond}} = \frac{\text{Taux de phosphore dans le résidu} \times \text{Taux de résidus}}{\text{Taux de phosphore initial}} \quad (1)$$

II.4.4. Comparaison morphologique

Les clichés obtenus par microscopie électronique à balayage (Figure II- 13) permettent de comparer les silices avant et après modification par le SiP. Dans le cas de la silice T, il semble que le greffage n'ait pas d'influence sur la morphologie des particules, dont la taille est d'environ 3 μ m. Au contraire, lors du greffage de la silice Z par le SiP, les microperles sont brisées, faisant passer la taille des particules de 250 μ m pour la silice Z à environ 50 μ m pour la silice ZgSiP. Cette modification est attribuée à l'agitation à laquelle la silice Z est soumise durant le greffage, comme le montre le cliché de la silice ayant subi le même traitement que ZgSiP mais sans ajout d'alcoxysilane, Zref. La silice imprégnée par le SiP est, quant à elle, toujours sous forme de microperles. En effet, l'agitation s'effectue par l'intermédiaire d'une cuve tournante, ce qui provoque moins de friction que dans le cas de l'agitation magnétique.

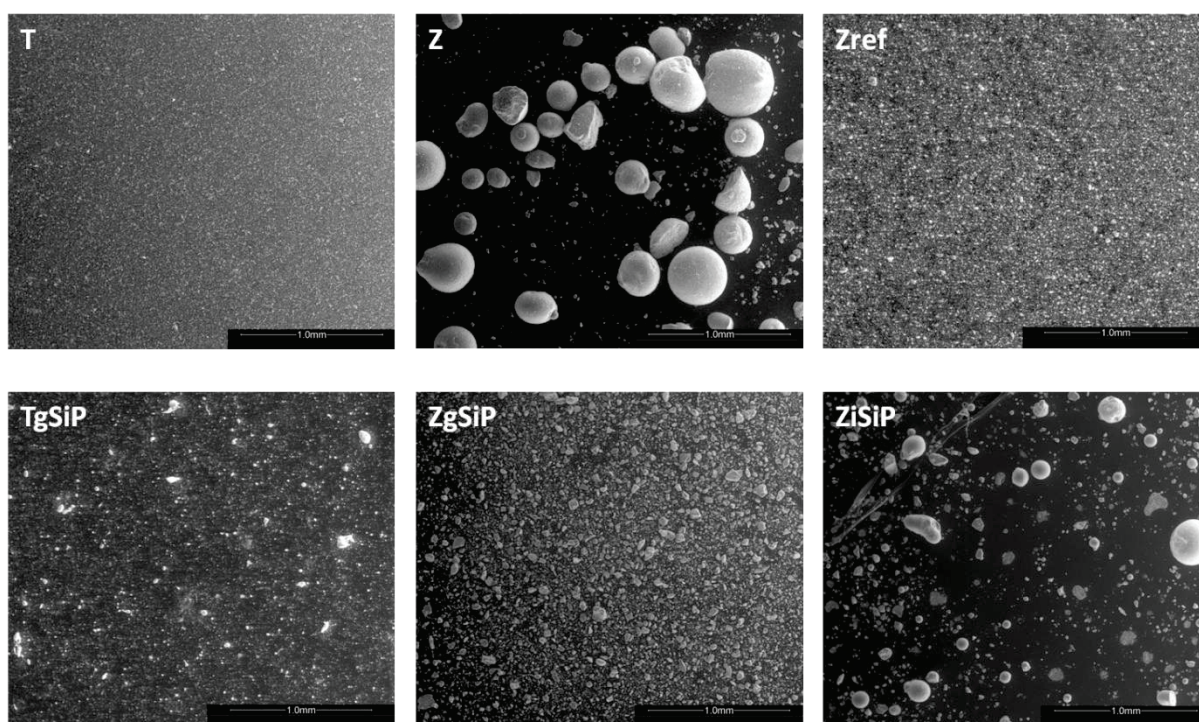


Figure II- 13 : Clichés MEB des silices T et Z avant et après modification par le SiP.

Les morphologies des silices greffées par le SiN et les composés phosphorés sont identiques à la morphologie de la silice ZgSiP (Cf. Annexe 2). Dans le cas de la silice modifiée par le polyMAPC1, la réaction s'effectue sous une agitation mécanique à l'aide d'une pâle. La friction est alors moins importante que dans le cas de l'agitation magnétique, ce qui permet aux microperles de rester intactes (ZgpMAPC1).

III. Techniques expérimentales

III.1. Mise en œuvre des matériaux

Les différentes silices ont été incorporées au sein du PP et du PBT à l'aide d'une extrudeuse Leistritz LSM30-34 bis-vis de diamètre $D=34$ mm et de rapport $L/D=34$. Le profil de vis utilisé est un profil cisailant, comprenant des contre-filets (Figure II- 14). Dans le cas du PBT, le séchage de la matière est nécessaire avant extrusion. Les silices sont prémélangées manuellement aux granulés de PP ou PBT, puis introduites dans l'extrudeuse via une trémie en tête de machine. Les composites sont extrudés à une température de 190°C pour le PP et 240°C pour le PBT, pour une vitesse de rotation des vis de 150rpm et un débit d'alimentation de 3kg/h. Les joncs obtenus en sortie de filière sont ensuite séchés à l'air puis granulés. L'extrusion nous permet d'obtenir quelques kilogrammes de matière.

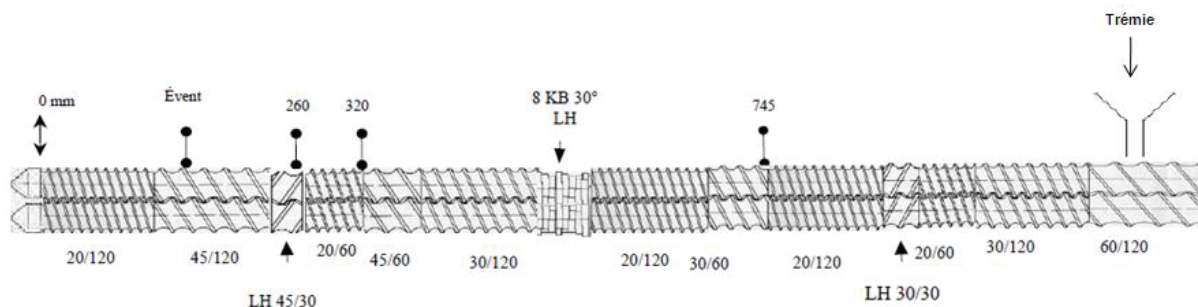


Figure II- 14 : Profil de vis utilisé pour la mise en œuvre des composites.

Pour chaque matrice, les polymères vierges sont extrudés dans les mêmes conditions que les composites, afin de servir de références.

Les matériaux ainsi préparés ont ensuite été injectés au C2MA sous forme de plaques de $100 \times 100 \times 4 \text{ mm}^3$ à l'aide d'une presse Krauss Maffei KM50/180CX, à 220°C et 300 bars pour le PP, et 240°C et 350 bars dans le cas du PBT.

Comme nous l'avons précisé précédemment, la silice T est beaucoup moins pratique à modifier que la silice Z. En outre, elle est bien moins facile à mettre en œuvre, créant des échauffements et des problèmes de montée en pression durant l'extrusion. C'est pourquoi, l'étude de l'ignifugation des polymères via modification des silices, a principalement été réalisée avec les silices Z.

III.1.1. Composites ignifugés à base de PP

Les différents mélanges ignifugés PP/silices traitées, qui ont été extrudés pour ce travail de thèse, sont résumés dans le Tableau II- 10 et le Tableau II- 11.

Tableau II- 10 : Formulations PP ignifugés à l'aide de silices T traitées effectuées par extrusion et formulations références.

Composition des formulations contenant la silice T et dérivés (%m)			
	PPC 7760	T	T greffée SiP
PP	100		
PP-T-10%	90	10	
PP-TgSiP-10%	90		10

Tableau II- 11 : Formulations PP ignifugé à l'aide de silices Z traitées effectuées par extrusion et formulations références.

Composition des formulations contenant la silice Z et dérivés (%m)							
	PPC 7760	Z	Z greffée SiP	Z imprégnée SiP	Z greffée SiN	Z imprégnée SiN	Z greffée MAP
PP	100						
PP-Z-10%	90	10					
PP-ZgSiP-10%	90		10				
PP-ZiSiP-10%	90			10			
PP-ZgSiN-10%	90				10		
PP-ZiSiN-10%	90					10	
PP-ZgMAP-10%	90						10

III.1.2. Composites à base de PBT

De même, les formulations élaborées pour l'étude du comportement au feu du PBT sont données dans le Tableau II- 12.

Tableau II- 12 : Formulations PBT ignifugé à l'aide de silices Z traitées effectuées par extrusion et formulations références.

Composition des formulations contenant la silice et dérivés (%m)								
	PBT	Z ou T	Z greffée SiP	Z imprégnée SiP	Z greffée AP	Z greffée MAP	Z greffée DAP	Z greffée p(MAPC1)
PBT	100							
PBT-T-10%	90	10						
PBT-Z-10%	90	10						
PBT-ZgSiP-10%	90		10					
PBT-ZiSiP-10%	90			10				
PBT-ZgAP-10%	90				10			
PBT-ZgMAP-10%	90					10		
PBT-ZgDAP-10%	90						10	
PBT-ZgpMAPC1-10%	90							10

III.2. Méthodes de caractérisation et d'étude du comportement au feu des matériaux

III.2.1. Analyse thermogravimétrique

Dans le cadre de l'analyse du comportement au feu des matériaux, l'ATG est utilisée pour évaluer l'impact de l'ajout de charges sur la dégradation thermique de nos composites sous atmosphère inerte et sous oxygène. Cette technique va en outre nous permettre de déterminer le taux de charges contenu dans ceux-ci. La formation d'un char, ainsi que sa stabilité, peuvent également être détectées.

Pour nos essais, nous effectuerons les analyses suivant une montée en température de 10°C/min sous hélium (He) jusqu'à 600°C et sous air jusqu'à 750°C, grâce à l'appareil TA Q500 de la société Thermal Analysis Instrument. Les taux de résidus (obtenus sous He) et taux de charges (obtenus sous air) sont calculés à partir de la perte de masse mesurée lors de la dégradation des composites. Le taux de char est déduit de la différence entre le résidu sous azote et le taux de charges sous air.

III.2.2. MEB-EDX

Les clichés MEB ont été réalisés au C2MA à l'aide d'un microscope FEI Quanta 200, afin d'étudier l'état de dispersion des charges au sein des différentes matrices. Les observations ont été effectuées sur des échantillons issus des plaques injectées, après cryofracture à l'azote liquide et métallisation. Les clichés sont enregistrés sous une tension d'accélération de 15kV. La morphologie des résidus sera également observée de la même manière que la silice.

III.2.3. Mesures rhéologiques

Afin de comprendre l'influence de la viscosité sur le comportement au feu des matériaux, nous avons effectué des mesures rhéologiques à l'état fondu, à l'aide d'un rhéomètre TA AR200 équipé d'une géométrie plan-plan. Pour cela, des disques (de 25 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur), ont préalablement été préparés à la presse aux températures de mise en œuvre. L'étude de ces échantillons s'est effectuée en mode de sollicitation dynamique dans le domaine de viscoélasticité linéaire selon une isotherme de température. Le module complexe de cisaillement ($G^*(\omega) = G'(\omega) + jG''(\omega)$), ainsi que la viscosité complexe ($|\eta^*|$) ont ainsi pu être mesurés dans le domaine de fréquence allant de 10^{-2} à 10^2 rad/s.

Grâce à ces mesures, nous pourrions étudier l'influence de la viscosité sur le comportement au feu des matériaux obtenu au cône calorimètre. En effet, la viscosité peut influencer la performance au feu, comme nous l'avons montré dans le chapitre I. Cette technique d'interprétation a néanmoins ses limites car elle tente de corréler comportement au cône calorimètre et viscosité mesurée à la température de mise en œuvre. Or lors d'un essai au cône calorimètre, seule la face supérieure de l'échantillon est exposée au flux de chaleur, conduisant à un gradient de température intense et évolutif et donc également à un gradient de viscosité. De plus le matériau lui-même évolue avec l'accumulation en surface de charges et du char. En dépit de ces limites, cette méthode s'est avérée prometteuse pour l'interprétation de certains résultats dans la littérature [13, 14].

III.2.4. Résonance Magnétique Nucléaire du liquide

Des analyses RMN du liquide ont été réalisées sur le PBT afin d'évaluer les réactions (coupure de chaîne...) pouvant avoir lieu entre le SiP et la matrice. Pour cela, des spectres ^1H et ^{13}C , ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance III 400 MHz, avec une sonde BBFO+ 5mm. Une corrélation hétéronucléaire $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HSQC-gp a également été réalisée. Les échantillons sont analysés dans du HFIP deutéré à température ambiante.

III.2.5. Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Les analyses par chromatographie d'exclusion stérique ont été réalisées dans le même but que la RMN du liquide. Cette technique permet de déterminer les masses moléculaires moyennes en nombre (M_n) des polymères. Dans le cas du PBT, 1 mg de matériau est dissous dans 1ml d'un mélange $\text{CHCl}_3/\text{HFIP}$ 98/2. Les solutions ainsi obtenues sont filtrées puis passées dans la colonne calibrée à l'aide d'étalons PS standards.

III.2.6. Microcalorimétrie de combustion (PCFC)

Les mesures ont été effectuées sur un microcalorimètre de combustion (ou PCFC : Pyrolysis-Combustion Flow Calorimeter) de marque FTT au C2MA.

Le principe de cet appareil est de mesurer la consommation d'oxygène au cours de la combustion des gaz de pyrolyse du matériau, afin d'en déduire le HRR (Heat Release Rate - débit calorifique). Cette mesure s'effectue sur un échantillon de quelques milligrammes (de 2 à 4 mg) et peut ainsi permettre d'avoir une idée du comportement au feu de matériaux

élaborés en faible quantité. Pour nos essais, 2 mesures ont été effectuées par matériaux. L'incertitude de mesure pour cet appareil est estimée à 5%.

Le schéma du PCFC est donné Figure II- 15. L'échantillon à analyser est placé dans le pyrolyseur sous azote et est soumis à une montée en température de 1°C/s jusqu'à 750°C (méthode classique : pyrolyse anaérobie). Les gaz libérés lors de cette pyrolyse, sont envoyés dans une chambre dans laquelle ils subissent une oxydation complète dans un mélange d'azote et d'oxygène 80/20% à une température de 900°C . Le taux d'oxygène consommé lors de cette combustion est mesuré à l'aide de l'analyseur d' O_2 . D'après la relation de Huggett [15], l'énergie de combustion complète de molécules organiques est relativement indépendante de la composition de ces molécules et correspond à $13,1 \text{ MJ}$ par kg d' O_2 consommé. Cela permet alors d'avoir accès au débit calorifique ou HRR (Heat Release Rate), à la chaleur totale dégagée ou THR (Total Heat Release – énergie totale libérée équivalente à l'aire sous la courbe) et à la capacité de libération de chaleur ou HRC (Heat Release Capacity - correspondant au rapport du HRR/vitesse de montée en température). Le comportement au feu est amélioré lorsque le pic de débit calorifique (pic de HRR, noté pHRR), le THR et le HRC sont réduits et que la température atteinte au pic de HRR est plus élevée. En ce qui concerne le THR, le changement de comportement au feu est significatif lorsque la diminution du THR est supérieure au taux de charges incorporé dans le matériau.

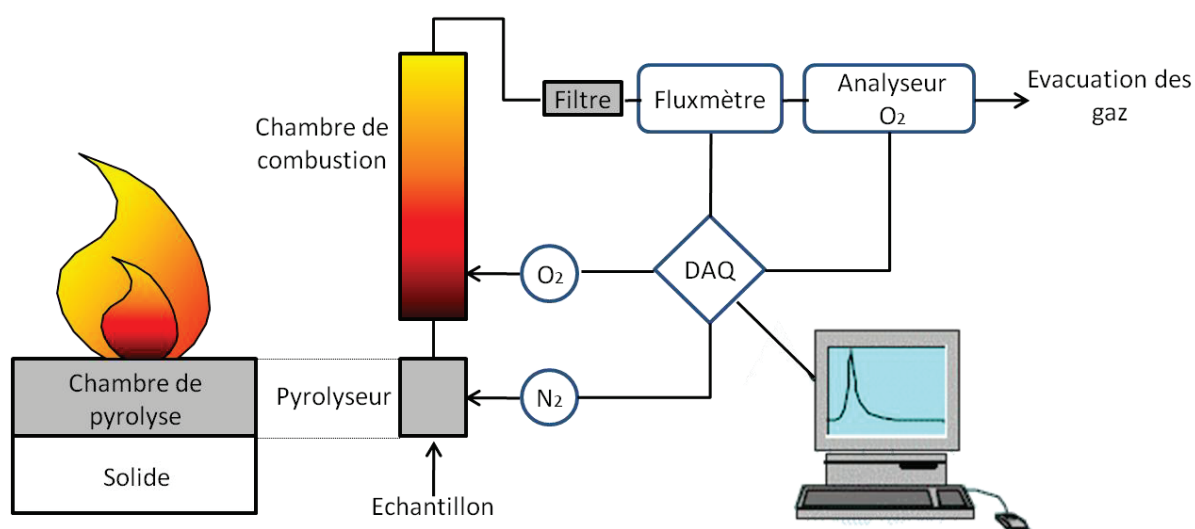


Figure II- 15 : Schéma de principe du microcalorimètre de combustion.

Cet appareil ne nous permet toutefois pas d'évaluer l'apport des effets physiques (effet barrière...) sur le comportement au feu des matériaux [16-18] contrairement au cône calorimètre.

III.2.7. Cône calorimétrie

Les mesures effectuées au cône calorimètre ont également été réalisées au C2MA.

Le principe de cet appareil repose, tout comme le PCFC, sur la relation de Huggett. Le cône calorimètre utilisé est de marque FTT et permet d'étudier le comportement au feu des matériaux selon la norme ISO 5660. C'est aujourd'hui le test, à l'échelle du laboratoire, le plus représentatif du comportement au feu des matériaux. Il permet de comprendre par quels effets, chimiques ou physiques, en phase gazeuse ou en phase condensée, la tenue au feu des matériaux de plusieurs grammes (une quarantaine) est améliorée.

Dans ce test, une plaque de matériau 100x100x4 mm³ est placée sur un porte échantillon et maintenue dans une feuille d'aluminium afin d'éviter tout écoulement. L'échantillon est ensuite exposé en présence d'un igniteur à une source de chaleur : le flux de chaleur reçu à la surface de l'échantillon, appelé irradiance, est contrôlé (entre 10 et 75kW/m²). Dans le cas du PP et du PBT, nous avons choisi de travailler sous une irradiance de 50kW/m². Pour chaque formulation les tests ont été triplés. L'igniteur permet d'amorcer l'inflammation des fumées dégagées. Les gaz émis sont envoyés dans une hotte et transmis à l'analyseur de gaz. Le débit d'air est fixé à 24L/s.

L'appareil, présenté Figure II- 16, permet alors de suivre plusieurs grandeurs caractéristiques de la combustion au cours du temps :

- les temps d'ignition et d'extinction
- la vitesse de libération de chaleur (HRR), déterminée par mesure de la consommation d'oxygène et permettant d'obtenir les valeurs de pHRR et de THR
- la vitesse de production des fumées (RSR), qui est déterminée par l'extinction d'un faisceau laser traversant le flux d'émissions gazeuses issues de la combustion, ainsi que leurs opacités
- la cinétique de perte de masse de l'échantillon, déterminée grâce à une balance
- les taux de monoxyde et de dioxyde de carbone, mesurés par l'analyseur de gaz

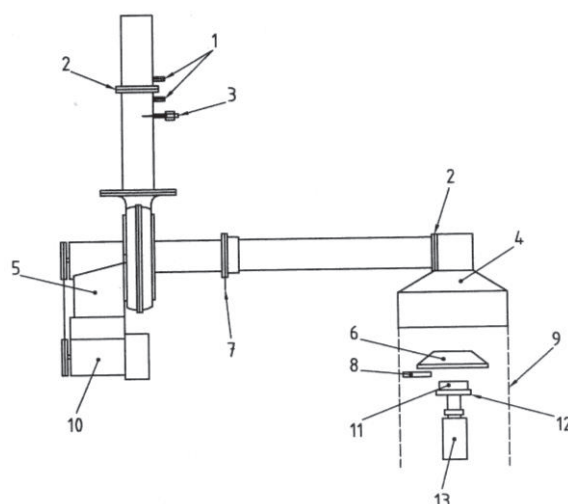


Figure II- 16 : Schéma du cône calorimètre : 1 capteurs de pression, 2 orifice, 3 thermocouple, 4 hotte, 5 système d'aspiration, 6 radiateur conique, 7 analyseur de gaz, 8 générateur d'étincelle, 9 écran, 10 moteur de ventilation, 11 échantillon, 12 support d'échantillon, 13 balance

L'incertitude de mesure pour le débit calorifique est estimée à 15%.

Les résultats obtenus au PCFC et au cône calorimètre peuvent être comparés afin d'évaluer l'importance des effets barrières, qui peuvent être à l'origine de l'amélioration du comportement au feu des matériaux [13, 16, 18]. Pour cela, les paramètres R1 et R2 doivent être calculés suivant les équations (2) et (3) présentées ci-dessous. A partir de ces valeurs, le graphique $R1=f(R2)$ peut être établi et les effets barrières peuvent être évalués : plus les points tracés sont situés au-dessus de la ligne $R1=R2$ (c'est-à-dire $R1 > R2$), plus les effets barrières prédominent sur les autres mécanismes d'amélioration du comportement au feu. Cette méthode empirique n'est pas applicable dans le cas où la température de pyrolyse, ainsi que la conductivité thermique des échantillons testés diffèrent, ou lorsqu'il y a inhibition de la flamme (comme par exemple dans le cas de l'utilisation des composés halogénés).

$$R1 = \frac{\text{pHRR}(\text{composite}) \text{ au PCFC}}{\text{pHRR}(\text{polymère vierge}) \text{ au PCFC}} \quad (2)$$

$$R2 = \frac{\text{pHRR}(\text{composite}) \text{ au cône calorimètre}}{\text{pHRR}(\text{polymère vierge}) \text{ au cône calorimètre}} \quad (3)$$

III.2.8. Tests au feu industriels : Indice limite d'oxygène et test UL-94

Les mesures d'indice limite d'oxygène (LOI) et le classement à l'UL-94 ont été réalisés par la société Addiplast.

La mesure de LOI se réalise sur des éprouvettes de dimensions 80x10x4 mm³, selon la norme ISO 4589. Elle permet de connaître la concentration minimale d'oxygène (dans un mélange d'azote et d'oxygène) qu'il faut à un matériau pour entretenir sa combustion (avec flamme). La valeur du LOI est déterminée par l'équation (4). Lorsque le LOI est inférieure à la concentration d'oxygène dans l'air (21%v), le matériau est considéré comme combustible. Au-dessus de 21%v, le matériau est auto-extinguible.

$$LOI = \frac{[O_2]}{[O_2] + [N_2]} \times 100 \quad (4)$$

En ce qui concerne le test UL-94, les essais ont été réalisés sur des éprouvettes de 1,6 mm d'épaisseur. Il permet d'évaluer l'inflammabilité d'un matériau et de voir si celui-ci forme des gouttes susceptibles d'enflammer un coton situé sous l'éprouvette. L'éprouvette est positionner verticalement et est soumise à une flamme appliquée sur le bas de l'échantillon. Un classement est établi selon la manière dont le matériau brûle :

- Non classé : le matériau brûle complètement.
- V-2 : le matériau brûle au maximum 30 secondes avec des gouttes
- V-1 : le matériau brûle au maximum 30 secondes sans goutte
- V-0 : le matériau brûle au maximum 10 secondes sans goutte

IV. Conclusion

Les protocoles choisis pour la modification des silices ont été présentés.

Nous avons constaté que la silice Z est plus facile à greffer, à imprégner, et de façon générale à mettre en œuvre, que la silice T. La silice Z a donc préférentiellement été traitée et étudiée pour l'ignifugation des matériaux.

Grâce à la méthode d'imprégnation, les taux de précurseurs incorporés au sein des silices sont plus importants que par greffage. Lors de l'imprégnation, les précurseurs sont adsorbés à la surface et dans les pores de la silice Z.

La modification de la silice Z par les composés phosphorés permet d'introduire un pourcentage massique d'élément phosphore plus important que dans le cas du greffage par le SiP. Cependant, les liaisons Si-O-P ne semblent pas avoir été créées dans le cas du traitement par ces composés, alors que les liaisons Si-O-Si semblent bien être présentes lors du greffage par l'acoxysilane.

Enfin, l'observation de la morphologie des silices a montré que le type d'agitation effectuée lors de la modification, peut avoir une influence sur la taille des particules de silice Z. Dans le cas d'une agitation créant une friction importante entre charges et dispositif de mélangeage, les microperles de silice Z sont brisées.

V. Références

- [1] Almeras X, Le Bras M, Hornsby P, Bourbigot S, Marosi G, Keszei S, et al. Effect of fillers on the fire retardancy of intumescent polypropylene compounds. *Polym Degrad Stabil.* 2003;82:325-31.
- [2] Liu Y, Feng Z, Wang Q. The investigation of intumescent flame-retardant polypropylene using a new macromolecular charring agent polyamide 11. *Polymer Composites.* 2009;30:221-5.
- [3] Yi J, Liu Y, Pan D, Cai X. Synthesis, thermal degradation, and flame retardancy of a novel charring agent aliphatic—aromatic polyamide for intumescent flame retardant polypropylene. *J Appl Polym Sci.* 2012;127:1061-8.
- [4] Van Nieuwenhuysse P. Synthèse de nouveaux ignifugeants par génération in situ de charge inorganique à base de phosphore en matrice polymère fondu.: Université Claude Bernard Lyon 1; 2008.
- [5] Dorez G. Formulation et comportement au feu de composites biosourcés: Université de Montpellier 2; 2013.
- [6] Zhuravlev LT. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects.* 2000;173:1-38.
- [7] Theil-Van Nieuwenhuysse P, Bounor-Legaré V, Bardollet P, Cassagnau P, Michel A, David L, et al. Phosphorylated silica/polyamide 6 nanocomposites synthesis by in situ sol–gel method in molten conditions: Impact on the fire-retardancy. *Polym Degrad Stabil.* 2013;98:2635-44.
- [8] Alongi J, Colleoni C, Rosace G, Malucelli G. Thermal and fire stability of cotton fabrics coated with hybrid phosphorus-doped silica films. *J Therm Anal Calorim.* 2012;110:1207-16.
- [9] Socrates G. *Infrared Characteristic Group Frequencies. Tables and charts.* 2nd ed. John Wiley & Sons, 1980.
- [10] Alongi J, Colleoni C, Malucelli G, Rosace G. Hybrid phosphorus-doped silica architectures derived from a multistep sol–gel process for improving thermal stability and flame retardancy of cotton fabrics. *Polym Degrad Stabil.* 2012;97:1334-44.
- [11] Premachandra JK, Van Ooij WJ, Mark JE. Reaction kinetics of γ -ureidopropyltrimethoxysilane in the water-methanol system studied by FTIR spectroscopy. *Journal of Adhesion Science and Technology.* 1998;12:1361-76.
- [12] Nam S, Condon BD, White RH, Zhao Q, Yao F, Cintrón MS. Effect of urea additive on the thermal decomposition kinetics of flame retardant greige cotton nonwoven fabric. *Polym Degrad Stabil.* 2012;97:738-46.
- [13] Batistella M, Otazaghine B, Sonnier R, Caro-Bretelle A-S, Petter C, Lopez-Cuesta J-M. Fire retardancy of ethylene vinyl acetate/ultrafine kaolinite composites. *Polym Degrad Stabil.* 2014;100:54-62.
- [14] Kashiwagi T, Mu M, Winey K, Cipriano B, Raghavan SR, Pack S, et al. Relation between the viscoelastic and flammability properties of polymer nanocomposites. *Polymer.* 2008;49:4358-68.

- [15] Huggett C. Estimation of rate of heat release by means of oxygen consumption measurements. *Fire Mater.* 1980;4:61-5.
- [16] Sonnier R, Otazaghine B, Ferry L, Lopez-Cuesta J-M. Study of the combustion efficiency of polymers using a pyrolysis–combustion flow calorimeter. *Combustion and Flame.* 2013;160:2182-93.
- [17] Scharfel B, Pawlowski KH, Lyon RE. Pyrolysis combustion flow calorimeter: A tool to assess flame retarded PC/ABS materials? *Thermochimica Acta.* 2007;462:1-14.
- [18] Sonnier R, Ferry L, Longuet C, Laoutid F, Friederich B, Laachachi A, et al. Combining cone calorimeter and PCFC to determine the mode of action of flame-retardant additives. *Polym Adv Technol.* 2011;22:1091-9.

CHAPITRE III : Ignifugation du polypropylène

Sommaire

I. Choix de la silice	98
II. Influence de l'ajout de silice Z non traitée sur le comportement au feu du polypropylène	99
II.1. Stabilité thermique et composition des composites	99
II.2. Caractérisation morphologique et rhéologique	102
II.3. Comportement au microcalorimètre de combustion	104
II.4. Comportement au cône calorimètre.....	106
II.5. Mode d'action des silices sur les propriétés au feu du polymère	109
II.5.1. Mise en évidence d'un effet physique	109
II.5.2. Influence de la viscosité.....	110
II.6. Conclusions étendues à d'autres systèmes PP/silice	112
III. Influence de l'ajout de silices Z modifiées sur le comportement au feu du polypropylène	115
III.1. Comportement des composites PP/silices traitées SiP : effet du type de modification.....	115
III.1.1. États de dispersion des charges et comportement rhéologique	115
III.1.2. Influence sur la stabilité thermique	119
III.1.3. Influence sur le comportement au feu	121
III.1.4. Conclusion	126
III.2. Comportement des composites PP/silices traitées MAP	127
III.2.1. Stabilité thermique et composition du composite PP-ZgMAP-10%.....	127
III.2.2. Caractérisation rhéologique et morphologique	128
III.2.3. Influence sur le comportement au feu	130
III.2.4. Conclusion	134
III.3. Comportement des composites PP/silices traitées SiN : effet du type de modification.....	135
III.3.1. Stabilité thermique et composition des composites PP/silice Z modifiée SiN.	135
III.3.2. Caractérisation rhéologique et morphologique	136
III.3.3. Influence sur le comportement au feu	139
III.3.4. Conclusion	142
III.4. Systèmes retardateurs de flamme : combinaison entre charges modifiées	143
IV. Conclusion: d'une silice non traitée à une charge modifiée.....	144
V. Références	146

Un des objectifs de ces travaux de thèse est de proposer une nouvelle voie d'ignifugation du polypropylène. Cette méthode d'ignifugation doit permettre le remplacement des systèmes retardateurs de flamme actuellement utilisés et contenant des composés halogénés. Elle se doit en outre d'être efficace à faible taux de charges, à savoir 10% en masse. Ceci est un réel défi puisque, comme nous l'avons vu dans l'étude bibliographique (chapitre I), les études recensées ont montré qu'un minimum de 20%_m d'additifs devait être généralement ajouté au PP pour lui conférer des propriétés au feu convenables.

Comme nous l'avons exposé dans le chapitre précédent, nous avons choisi d'introduire des composés susceptibles d'améliorer le comportement au feu du polymère via des techniques de greffage et d'imprégnation de silices fournies par la société Solvay. Plus spécifiquement, nous avons choisi d'étudier l'influence de l'ajout des silices modifiées par les composés phosphorés SiP (Diéthylphosphatoéthyltriéthoxysilane) et MAP (Phosphate de monoammonium) sur le comportement au feu du PP. En outre, comme nous l'avons vu dans le chapitre I, cette matrice est connue pour ne pas former de résidu charbonné lors de sa combustion. Nous avons donc également préparé les composites PP à base de silice modifiée par le SiN (Ureidopropyltriméthoxysilane), qui est un composé azoté formant un résidu après décomposition, avec lequel les composés phosphorés pourront être associés pour créer des effets de synergie.

Dans la première partie de ce chapitre nous justifierons le choix de l'utilisation de la silice Z pour la suite des études. Pour bien comprendre quels sont les modes d'action des silices traitées mis en jeu dans l'ignifugation du PP, il faut d'abord étudier le comportement des composites préparés à partir des silices non traitées. Ainsi, la seconde partie est consacrée à la caractérisation du PP contenant la silice Z non traitée, en termes de morphologie et de propriétés au feu, et ce pour différents taux de charges. Enfin, nous verrons quelle peut être l'influence de la modification des charges, et comparerons le comportement au feu des composites PP préparés à partir des silices traitées SiP, MAP et SiN, avec le comportement des systèmes PP/silice non modifiée.

I. Choix de la silice

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre II, la silice T est plus difficile à modifier et à mettre en œuvre que la silice Z, notamment du fait de sa faible densité (entre 50 et 150 kg/m³ pour la silice T contre 200 à 300 kg/m³ pour la silice Z). Ce paragraphe est donc dédié à l'étude morphologique des composites PP-T-10% et PP-Z-10%, afin de voir si l'introduction de la silice T a un avantage particulier par rapport à silice Z.

La caractérisation morphologique des composites PP-T-10% et PP-Z-10% est effectuée à partir des clichés obtenus par microscopie électronique à balayage (MEB) Figure III- 1.

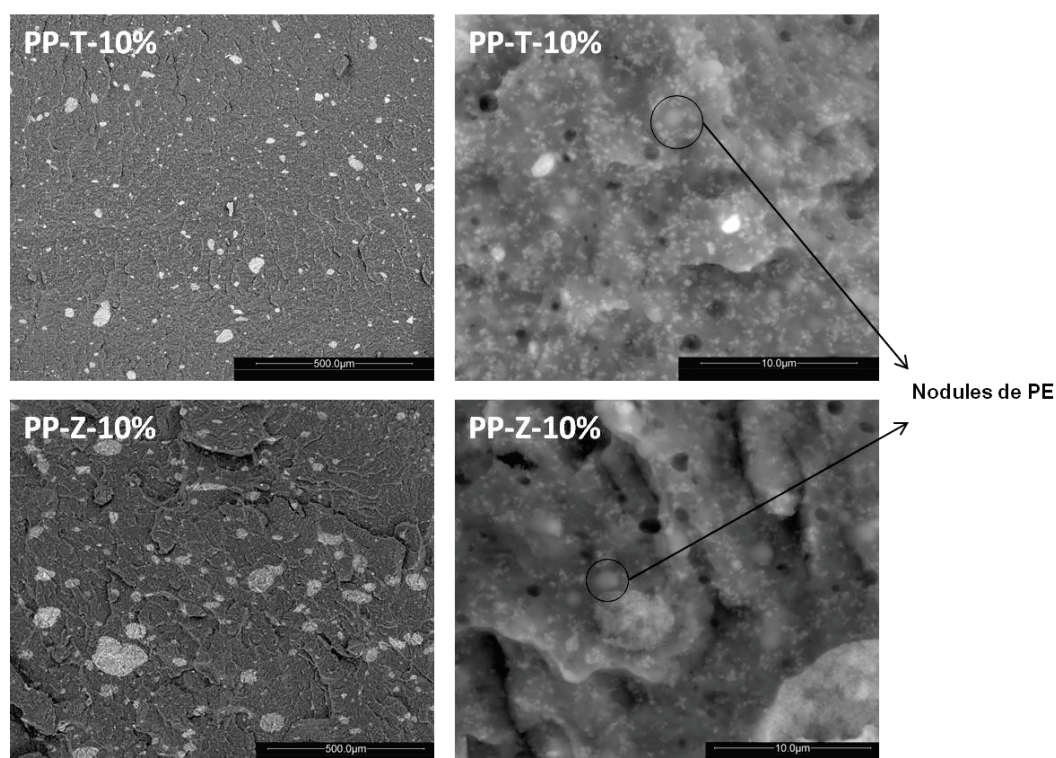


Figure III- 1 : Clichés MEB en contraste de phases des composites PP-T-10% et PP-Z-10%, à faible grandissement à gauche (échelle 500µm) et plus fort grandissement à droite (échelle 10µm).

Ces images mettent en évidence pour les deux formulations une dispersion non homogène de la silice au sein du polypropylène, dans nos conditions expérimentales. A faible grandissement, la taille des agrégats de silice peut varier de 5 à 150 µm. Lors de la mise en œuvre des composites, les microperles de silice Z (de D50 égal à 250 µm) ont été brisées formant des agrégats plus petits que leur taille initiale, ce qui n'est pas le cas de la silice T micronisée.

A plus petite échelle, la distribution de taille des particules sphériques est également assez large, allant de 100 à 500 nm. A cette échelle nous pouvons observer que les particules élémentaires de silice semblent interagir entre elles. Ces interactions peuvent être dues aux liaisons de Van der Waals ou aux ponts hydrogène pouvant être établis entre les particules via les hydroxyles de surface des silices [1]. En outre, nous constatons que la silice ne semble pas être présente au sein des nodules de PE.

Malgré des tailles d'agrégats légèrement plus importantes dans le cas de la formulation PP-Z-10%, nous considérons que les états de dispersion des deux silices T et Z sont semblables, dans les conditions de mise en œuvre utilisées. C'est pourquoi, au vu des difficultés rencontrées lors de la mise en œuvre et de la modification de la silice T, seules les expériences réalisées avec la silice Z seront détaillées dans la suite de ce chapitre. Pour les composites à base de silice T, les résultats seront présentés en Annexe 3.

II. Influence de l'ajout de silice Z non traitée sur le comportement au feu du polypropylène

Ce paragraphe est consacré à l'étude du comportement au feu des composites préparés à partir de la silice Z non traitée. Différents taux de silices ont été introduits afin d'évaluer l'influence du taux de charges sur les propriétés au feu des matériaux à base de PP.

II.1. Stabilité thermique et composition des composites

La Figure III- 2 présente les thermogrammes sous hélium et sous air des composites PP/silice Z non traitée. Les températures de dégradation des composites peuvent être déterminées à partir de ces courbes et sont présentées dans le Tableau III- 1. Plus particulièrement, les analyses réalisées sous atmosphère inerte nous permettent d'étudier la pyrolyse anaérobie du matériau, qui est le principal mode de dégradation après ignition lors d'un essai au feu. Les mesures effectuées sous air, seront quant à elles utiles pour la compréhension des phénomènes de thermo-oxydation, qui jouent un rôle majeur avant inflammation du matériau, et peuvent ainsi être corrélées avec le temps d'ignition. Ces analyses sous atmosphère oxydante nous donneront également accès au taux de charges contenues dans les composites à partir du résidu formé après la dégradation totale de la matrice (Tableau III- 1).

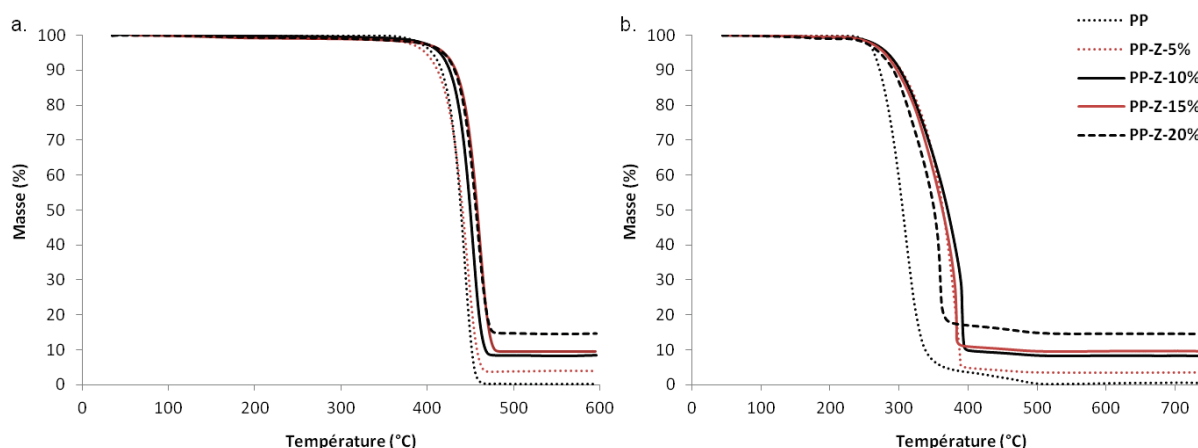


Figure III- 2 : Comportement thermique (a) sous hélium et (b) sous air, des composites PP/silice Z pour différents taux de charges.

Tableau III- 1 : Températures caractéristiques de la dégradation des composites PP/silice Z, taux de résidus obtenus sous hélium et taux de charges obtenus sous air.

	T _{5%} (°C)		T _{max} (°C)		Taux de résidus (%m)	Taux de charges (%m)
	He	Air	He	Air		
PP	407	265	444	319	0,28	-
PP-Z-5%	397	278	445	384	3,9	3,6
PP-Z-10%	415	283	455	389	8,4	8,2
PP-Z-15%	418	279	460	396	9,5	9,7
PP-Z-20%	419	274	456	362	14,6	14,9

Comme le montre la Figure III- 2 a., la dégradation anaérobie des composites, semble s'effectuer en une étape principale, tout comme celle du polymère vierge. Cette dégradation a lieu entre 375°C et 500°C et est attribuée aux ruptures aléatoires des liaisons C-C [2, 3]. Concernant la thermo-oxydation des matériaux Figure III- 2 b., la dégradation s'effectue en deux étapes. L'étape principale de décomposition, située entre 225°C et 390°C, est probablement due à la formation de radicaux, alors que la seconde correspond à l'oxydation du résidu préalablement formé [2, 3].

Aussi bien sous hélium que sous air, l'ajout de charges provoque une légère augmentation de la stabilité thermique du polymère. Ceci est expliqué dans la littérature par le fait que les silices peuvent agir comme des barrières à la volatilisation des produits de dégradation [4, 5]. Cette hypothèse est toutefois discutable puisqu'en ATG les essais sont réalisés sur des échantillons de quelques milligrammes, ce qui pourrait ne pas être suffisant pour constater d'éventuels effets de barrière thermique, et que, comme nous le verrons dans le chapitre suivant, cette stabilisation n'est pas observée dans le cas du PBT. D'autres auteurs expliquent que l'ajout de silice est susceptible de limiter la mobilité des chaînes polymères et ainsi ralentir sa dégradation [6]. En outre, cette augmentation est plus importante sous air que sous atmosphère inerte, avec une température à 5% de dégradation améliorée de plus

de 9°C et une température au maximum de la dégradation (T_{\max}) augmentée de plus de 40°C. Ceci peut être révélateur du fait que la silice est capable de limiter la diffusion de l'oxygène au sein de l'échantillon. Nous pouvons retrouver de telles variations de température dans l'étude de Palza *et al.* [7]. Les auteurs observent que l'introduction de 5%*m* de nanoparticules sphériques de silice provoque une augmentation du T_{\max} de 10°C sous azote contre 70°C sous air, ce qui est quasiment identique à ce que nous observons pour PP-Z-5%. Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, les auteurs expliquent que l'amélioration de la stabilité thermique en présence d'oxygène est due au fait que les hydroxyles de surface des silices sont capables de capter les produits de décomposition du PP.

Le graphique, présenté sur la Figure III- 3, montre néanmoins la présence d'un optimum pour l'amélioration des propriétés thermiques. Au-delà d'un certain taux de charges ($\approx 10\%$ *m* sous air), la stabilité thermique du matériau diminue. Ce phénomène reste encore à expliquer, mais au regard des explications de Palza *et al.*, nous pouvons faire l'hypothèse qu'une augmentation du taux de charges entraîne une augmentation de la concentration en fonctions hydroxyles disponibles. Ces fonctions permettraient l'adsorption des radicaux de décomposition et ainsi l'augmentation de la stabilité thermique. Il est toutefois probable qu'à partir d'une certaine concentration, le réseau de particules formé se densifie de telle sorte que les OH sont moins disponibles, provoquant alors une baisse de la stabilité thermique.

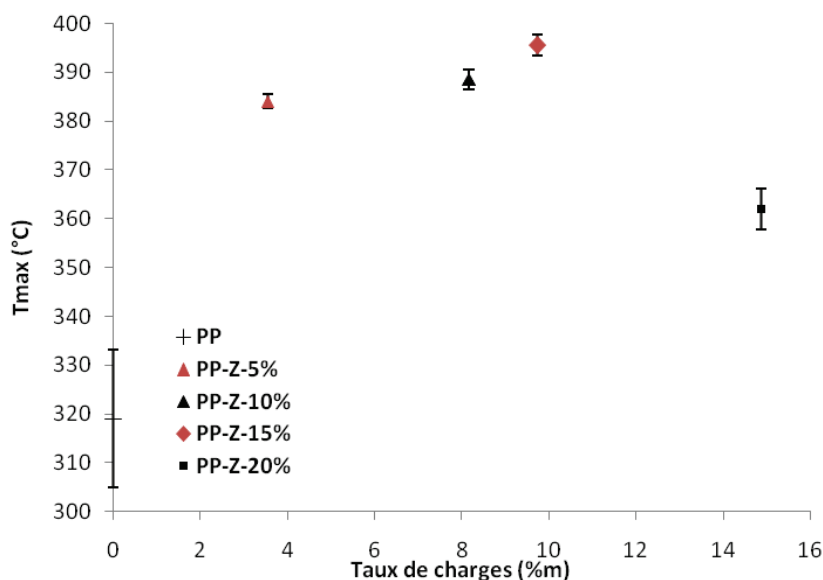


Figure III- 3 : Effet du taux de charges sur la température au maximum de dégradation sous air pour les composites PP/silice Z.

Enfin, les taux de résidus obtenus sous atmosphère inerte et les taux de charges mesurés sous air sont identiques à l'incertitude près (Tableau III- 1) et sont blancs. Cela est représentatif du fait que la silice ne permet pas au polypropylène de charbonner lors de sa dégradation. Par ailleurs, comme souvent dans le cas de la mise en œuvre des matériaux par extrusion, les taux de charges réellement incorporées dans la matrice PP sont légèrement inférieurs à ceux visés.

Bien que les résultats présentés ici montrent que les taux de charges réels sont inférieurs au taux de charges théoriquement introduits par extrusion, nous garderons la nomenclature des composites incluant les taux de charges théoriques (par exemple PP-Z-5%, PP-Z10%, PP-Z-20%...). Cependant nous tracerons, le cas échéant, les graphiques en fonction du taux de charges réel déterminé par ATG sous Air (à la manière de la Figure III- 3).

II.2. Caractérisation morphologique et rhéologique

Les clichés MEB enregistrés en contraste de phases, Figure III- 4, montrent l'état de dispersion des composites PP/silice Z pour différents taux de charges.

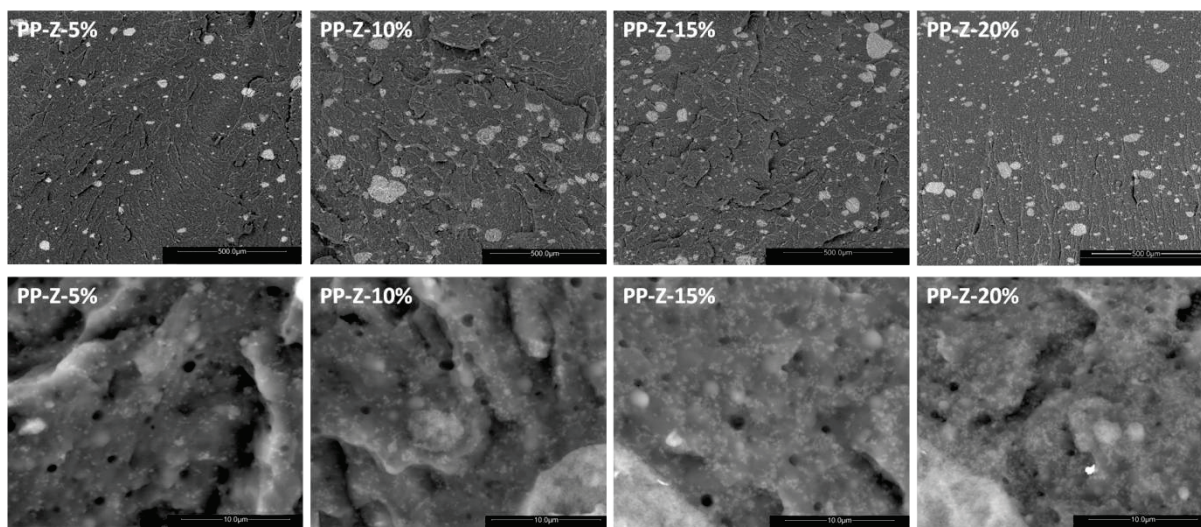


Figure III- 4 : Clichés MEB en contraste de phase des composites PP/silice Z pour différents taux de charges, à faible grandissement en haut (échelle 500µm) et plus fort grandissement en bas (échelle 10µm).

Comme ces images le laissent apparaître, quel que soit le taux de charges introduit au sein du polypropylène, la silice est assez mal dispersée. En effet, dans tous les cas les microperles de silice Z se sont brisées pour former des agrégats de plusieurs dizaines de micromètres. A une échelle plus fine, nous pouvons retrouver les interactions entre

particules dont nous avons parlé précédemment (paragraphe I). En outre, lorsque le taux de charges introduit est de 20%_m, le réseau de particules est plus dense.

Une autre façon de caractériser la morphologie des matériaux est d'en étudier le comportement rhéologique [1, 8]. La viscosité apparente $|\eta^*|$, ainsi que le module élastique G' ont donc été mesurés et sont présentés Figure III- 5.

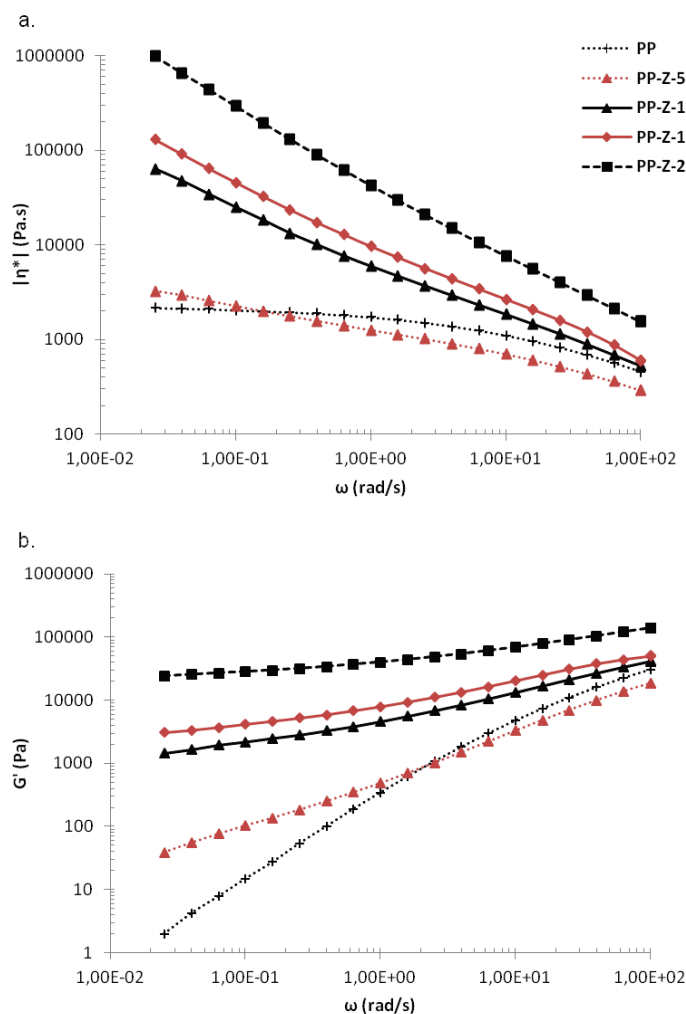


Figure III- 5 : Variation de la viscosité complexe (a) et du module de conservation (b) des composites PP/silice Z pour différents taux de charges.

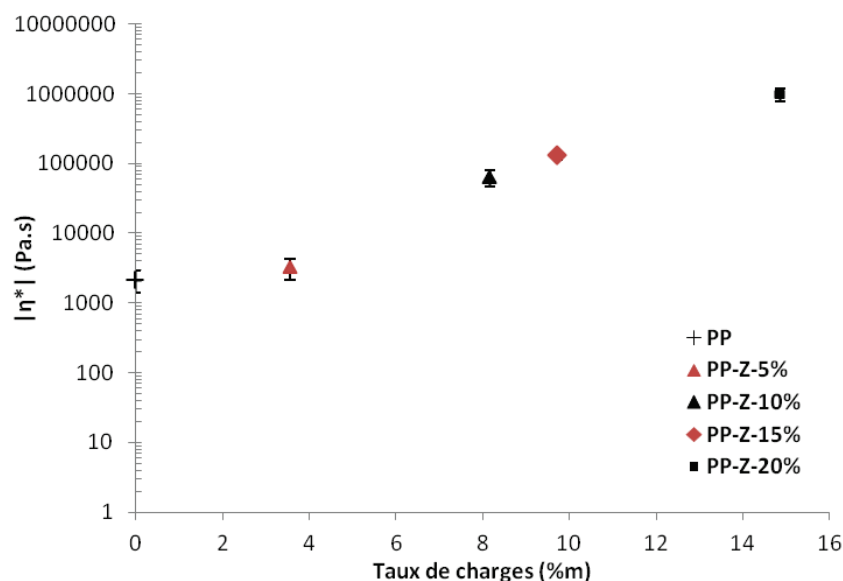


Figure III- 6 : Variation de la viscosité à basse fréquence ($2,5 \times 10^{-2}$) en fonction du taux de charges réel.

En ce qui concerne la viscosité des composites PP préparés à partir de la silice Z, la Figure III- 5 a. montre que l'ajout de silice provoque une augmentation de la viscosité, et ce plus significativement à basse fréquence. Comme l'illustre la Figure III- 6, cette hausse est d'autant plus importante que le taux de charges introduit est élevé. De même, l'ajout de charges induit une augmentation du module élastique, qui est de plus en plus important avec le taux de silice. A basse fréquence il y a apparition d'un plateau secondaire avec un G_0 maximum d'environ $2,4 \times 10^4$ Pa atteint pour PP-Z-20%. On observe également la disparition de la zone terminale de relaxation. Ceci est révélateur d'une augmentation des interactions entre particules et de leur structuration sous la forme d'un réseau [8], ce qui confirme les observations effectuées par microscopie électronique à balayage.

II.3. Comportement au microcalorimètre de combustion

Afin de compléter l'analyse thermique des composites PP/silices non traitées, les propriétés au feu des matériaux ont été étudiées à l'aide d'un PCFC en condition anaérobie et combustion complète. La vitesse de libération d'énergie (HRR) enregistrée au cours des essais est tracée en fonction de la température (Figure III- 7). L'aire mesurée sous la courbe donne l'énergie totale libérée lors de la combustion (THR) et le pic de HRR (pHRR) correspond au pic de débit calorifique.

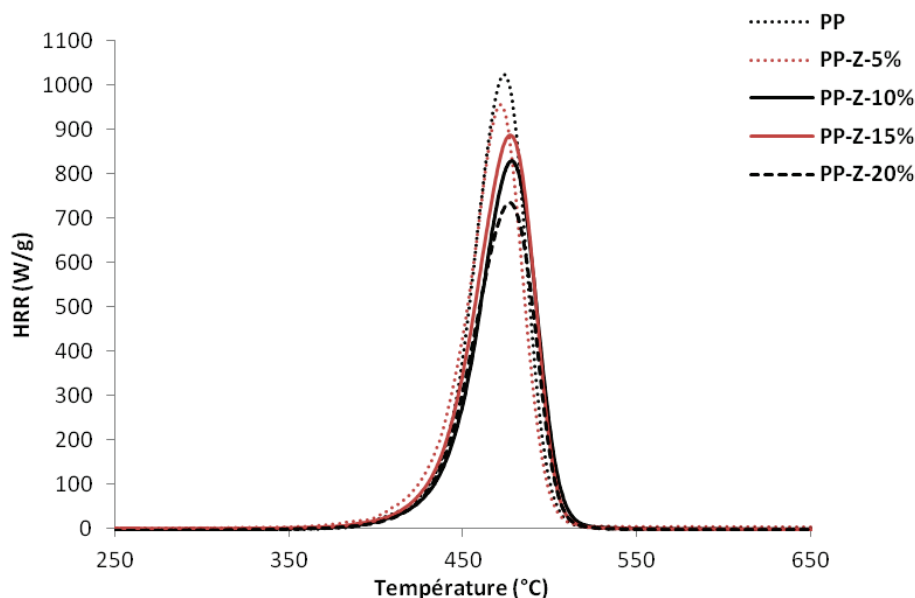


Figure III- 7 : Comportement au feu au PCFC des composites PP/silice Z pour différents taux de charges.

Tableau III- 2 : Grandeurs caractéristiques du comportement au feu des composites PP/silice Z pour différents taux de charges, obtenues au PCFC.

	pHRR (W/g)	T (°C)	THR (kJ/g)
PP	1045	474	41,2
PP-Z-5%	967	472	37,4
PP-Z-10%	848	477	35,7
PP-Z-15%	889	477	38,0
PP-Z-20%	738	477	33,2

Des différences de plus ou moins 3°C sont observées entre le PP et les composites, sur la température à laquelle le maximum d'énergie est dégagé lors de la combustion des gaz de pyrolyse (Tableau III- 2). Bien que cela soit du domaine des incertitudes de mesures, la tendance est similaire à ce que nous avons pu observer avec les analyses thermogravimétriques sous atmosphère inerte, à savoir que l'ajout de charges entraîne une augmentation peu importante de la stabilité thermique.

En outre, la diminution du pHRR augmente avec le taux de charges et passe de 7% dans le cas de PP-Z-5% à 29% pour PP-Z-20%. Les diminutions d'énergie totale libérée (THR) lors de la combustion des gaz sont de l'ordre du taux de charges incorporées au sein du polymère. Ces résultats indiquent qu'au PCFC, l'évolution du comportement des composites PP/silice Z est principalement due à un effet de dilution de la matrice combustible. Nous observons que le pHRR et le THR du PP-Z-15% sont légèrement supérieurs au PP-Z-10% malgré un taux de charges réel supérieur d'environ 1,5%, ce qui est dû aux incertitudes de mesure de l'appareil.

II.4. Comportement au cône calorimètre

Comme nous l'avons présenté dans le chapitre II, le PCFC ne prend pas en compte certains effets, comme l'effet barrière, puisque les essais sont effectués sur des échantillons de l'ordre du milligramme. Des essais à plus grande échelle (≈ 50 g) ont donc été effectués à l'aide d'un cône calorimètre afin d'évaluer l'influence des effets physiques sur le comportement au feu des matériaux à base de PP. Les résultats sont donnés Figure III- 8 et Tableau III- 3.

L'allure des courbes présentées sur la Figure III- 8 montre que le changement de comportement au feu du PP est effectif dès l'ajout d'environ 5%_m de silice. En effet, alors que le polymère vierge donne un large pic entre 30 et 300 secondes, avec un maximum à environ 1200 kW/m^2 , l'ajout de silice provoque un aplatissement de la courbe. De plus, l'augmentation du taux de charges entraîne une diminution du pic de HRR, provoquant un ralentissement de la dégradation des matériaux. Ceux-ci brûlent alors plus longtemps. Plus particulièrement, l'allure de la courbe obtenue pour PP-Z-20% est caractéristique des matériaux formant une couche barrière lors de la combustion. Le premier pic correspond au développement de la flamme après ignition. Très rapidement la couche formée par les silices à la surface du matériau permet une libération contrôlée du combustible, ce qui conduit à une stabilisation voire une réduction du HRR au cours du temps. Le second pic suggère que la couche formée s'est fissurée et que, de ce fait, l'effet barrière aux transferts de gaz combustibles et de chaleur devient moins efficace [9].

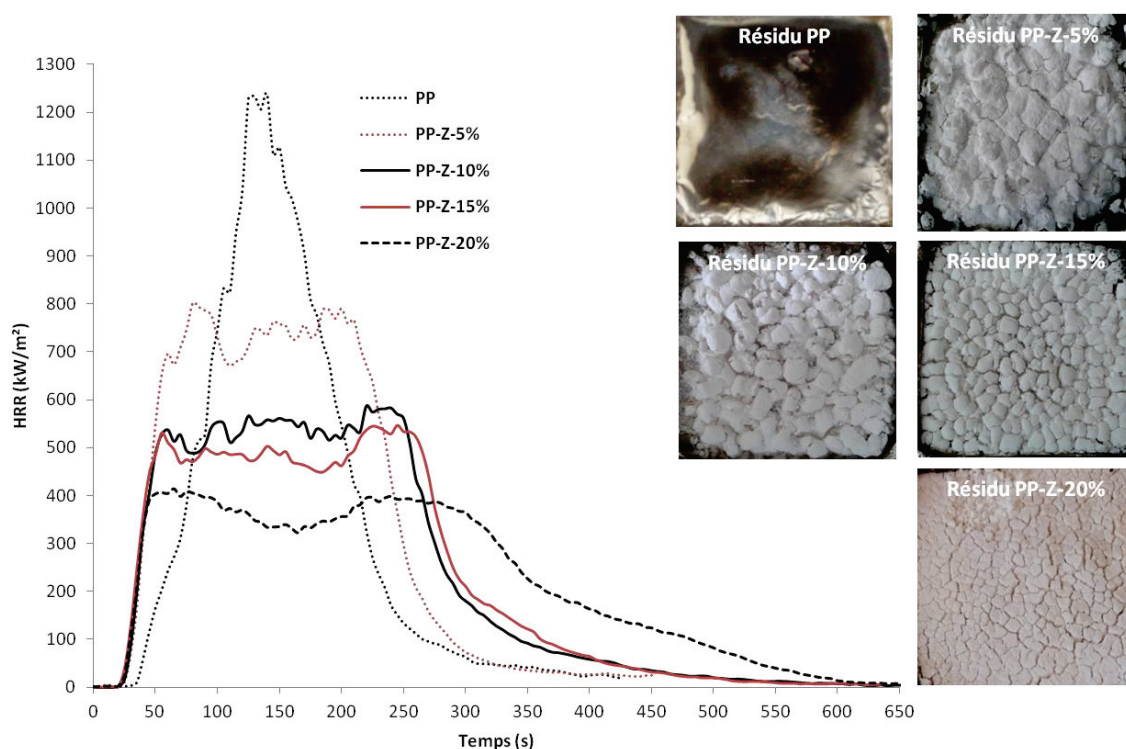


Figure III- 8 : Comportement au feu au cône calorimètre des composites PP/ silice pour différents taux de charges et clichés photographiques de la surface des résidus.

Tableau III- 3 : Résultats obtenus au cône calorimètre pour les composites PP/silice Z pour différents taux de charges.

	TTI (s)	pHRR (kW/m²)	THR (kJ/g)	Résidu (%m)	EHC (kJ/g)
PP	31	1214	40,2	0,16	40,3
PP-Z-5%	19	811	39,0	4,4	40,8
PP-Z-10%	18	607	37,2	7,4	40,1
PP-Z-15%	19	553	35,9	10,3	40,0
PP-Z-20%	18	420	34,1	15,3	40,3

La Figure III- 9 montre que la diminution du pHRR est proportionnelle au taux de charges. La vitesse de diminution du pic de débit calorifique est toutefois plus rapide que celle attendue si la silice agissait par simple dilution de la phase condensée, c'est-à dire si l'on considère, selon la loi des mélanges, que X%m de charges inertes sont supposés provoquer une diminution de X% du pHRR (pHRR « théorique »). Il faut toutefois être vigilant quand à l'utilisation du pHRR « théorique » car la loi des mélanges n'est pas réellement applicable pour ce calcul étant donné que le pHRR est une grandeur dynamique. En effet, au cône calorimètre le polymère se décompose au fur et à mesure des essais, le taux de charges évoluant donc tout au long de la mesure. Cela peut cependant nous aider à définir une tendance générale.

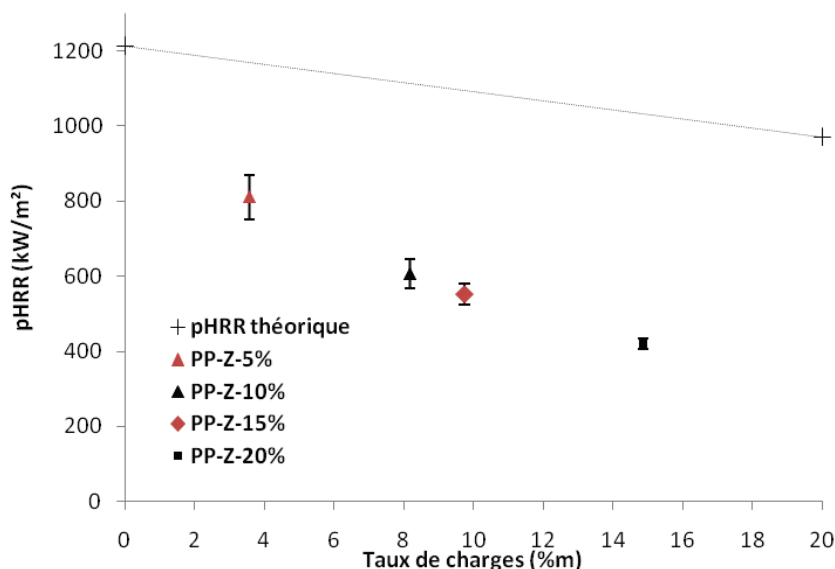


Figure III- 9 : Comparaison entre pHRR « théorique » pour 20% m de charges et pHRR réel des composites PP/silice Z pour différents taux de charges.

Le temps d'ignition présenté dans le Tableau III- 3 diminue d'environ 10 secondes avec l'ajout de silice Z mais ne semble toutefois pas être impacté par le taux de charges.

Comme nous l'avons présenté dans le paragraphe II.1, les ATG sous air peuvent parfois être corrélées avec le temps d'ignition. Ce n'est pas le cas dans notre étude puisque l'ajout de charges non traitées augmente la stabilité thermique du polypropylène, ce qui devrait entraîner un retard dans l'inflammation des composites par rapport au PP. Nous avons donc tenté d'expliquer ce changement de TTI en mesurant, grâce à une caméra thermique, la température de surface de certains échantillons soumis à un flux de chaleur de 15 kW/m² (Annexe 4). Les résultats ont montré que le bullage des matériaux pouvait être à l'origine des différences observées. En effet, les matériaux ayant un TTI élevé (dont le PP) ne bullent pas, alors que ceux ayant un temps d'ignition plus faible présentent la formation de bulles en surface des échantillons. Comme nous l'avons vu dans l'étude bibliographique chapitre I, le bullage peut affecter les transferts de chaleur au travers de la matière, favorisant l'absorption du flux radiatif IR à la surface et conduisant ainsi à une diminution du TTI [10, 11]. Lorsqu'il n'y a pas ou peu de bulles, le flux de chaleur est absorbé dans une plus grande épaisseur de l'échantillon. La température de surface augmente donc lentement et le temps d'ignition est plus long. Différentes hypothèses peuvent expliquer ce phénomène de bullage (comme par exemple la présence d'eau dans les composites, l'effet nucléant de la charge, la viscosité des composites) mais celles-ci restent à vérifier.

En outre, l'aspect (Figure III- 8) et le taux de résidu (Tableau III- 3) après combustion, montrent une fois de plus que le PP seul ne charbonne pas. En outre, l'ajout de silice ne permet pas de former de char thermiquement stable, et ce quel que soit le taux. Les composites PP-Z-10% et PP-Z-15%, après combustion, conduisent à la formation d'un résidu blanc formé d'îlots de silice quasiment pure. Une telle organisation de la silice a déjà été observée dans la littérature dans les études de Kashiwagi *et al.* [6, 12, 13] et est susceptible de limiter les transferts de masse et de chaleur entre la flamme et le matériau polymère. Les auteurs suggèrent également qu'une viscosité élevée favorise la formation de cette couche de silice à la surface des composites lors de leur combustion. Par ailleurs, l'augmentation du taux de charges a une influence sur l'aspect du résidu dans le sens où, à haut taux de silices (20%_m), la totalité de la surface est recouverte par les charges, qui sont également uniformément réparties dans l'épaisseur. Les craquelures présentent au sein du résidu sont en accord avec l'allure des courbes.

La diminution du THR est, comme pour les résultats obtenus au PCFC, proportionnelle au taux de charges introduit dans le PP, et est de l'ordre du taux de silices réellement incorporées. Cela signifie que l'évolution du THR est régie par des effets de dilution de la phase condensée. De plus l'énergie effective de combustion (EHC), définie par le rapport THR/perte de masse, est un paramètre important pour la compréhension du mode d'action des retardateurs de flamme. Celui-ci est constant à environ 40 kJ/g quel que soit le taux de charges, ce qui correspond approximativement à l'EHC maximum théorique du PP vierge. La combustion des matériaux est donc complète (avec une efficacité de combustion $EHC_{(composite)}/EHC_{max(PP)}$ proche de 1). Les valeurs d'EHC prouvent que la diminution du pHRR est uniquement due à des effets en phase condensée (ici effet physique de type barrière) et non pas à un mode d'action chimique en phase gazeuse (inhibition de flamme).

Au vu de ces résultats et d'après la littérature, nous pouvons supposer que la silice améliore le comportement au feu du PP par le biais de la formation d'une couche barrière, et que l'effet barrière est d'autant plus important que le taux de charges est important.

II.5. Mode d'action des silices sur les propriétés au feu du polymère

II.5.1. Mise en évidence d'un effet physique

L'importance des effets barrières dans le processus d'ignifugation du polymère peut être révélée par le graphique R1/R2 (Figure III- 10). Nous rappelons que les rapports R1 et R2 sont définis dans le chapitre II. Plus les points sont éloignés de la ligne R1=R2 (avec R1>R2), meilleur est l'effet barrière.

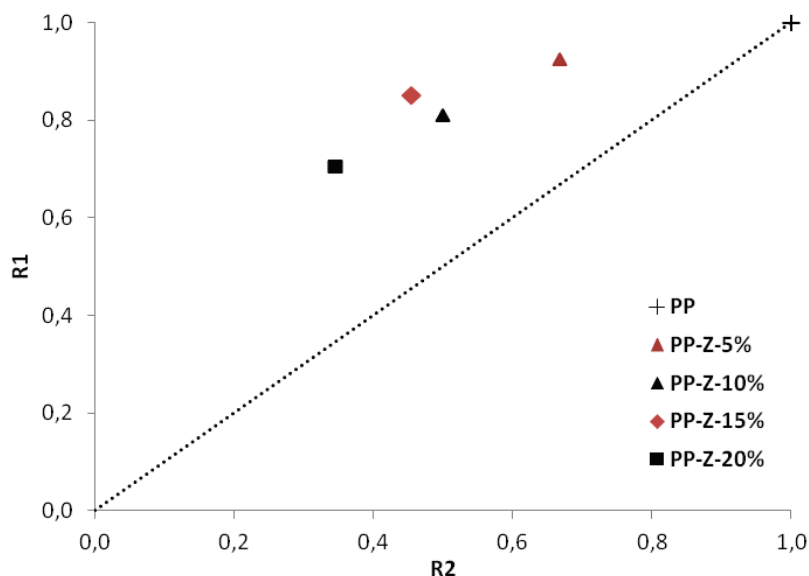


Figure III- 10 : Graphique R1/R2 des composites PP/silice Z pour différents taux de charges.

Ce graphique montre bien que l'augmentation du taux de charges entraîne globalement une amélioration de l'effet barrière. Comme nous avons pu le voir dans l'étude bibliographique chapitre I, l'organisation de la silice au sein du polymère après extrusion, ainsi que la viscosité engendrée par cette charge, permettent sans doute la formation d'une couche protectrice de silice à la surface du matériau, au fur et à mesure de l'ablation du polymère [6, 14]. La surface du matériau peut alors jouer un rôle de barrière aux échanges thermiques et gazeux entre la phase condensée et la flamme.

II.5.2. Influence de la viscosité

Comme nous l'avons suggéré auparavant, la viscosité des composites PP, préparés à partir de la silice Z, peut avoir une influence sur leur comportement au feu. Cela a déjà été montré dans l'étude de Kashiwagi *et al.* [6] dans laquelle les auteurs prouvent que l'accumulation de la silice à la surface de l'échantillon est favorisée par l'ajout de charges de surface spécifique élevée ou de basse densité. Ils expliquent cela par le fait que les silices présentant de telles caractéristiques induisent une augmentation importante de la viscosité du PP. Pour d'autres silices, la viscosité des composites est plus faible et les charges ont alors tendance à être repoussées en profondeur ou en périphérie du matériau par des effets de convection engendrés par un bullage intense lors de la combustion.

De la même manière que Batistella *et al.* [15], l'évolution du pic de HRR en fonction du comportement rhéologique des composites a été établie dans le graphique Figure III- 11.

Contrairement à Batistella *et al.* qui ont choisi de travailler avec le module de conservation G' , nous avons préféré utiliser la viscosité pour représenter les tendances, car cette grandeur nous semble plus explicite, les deux valeurs étant de toute façon liées. Dans ce graphique, le pHRR et la viscosité $|\eta^*|$ des composites sont rapportés respectivement à ceux de la matrice vierge. En dépit du fait que la température des échantillons augmente irrégulièrement lors des essais de combustion au cône calorimètre et qu'elle n'est pas homogène dans l'épaisseur du matériau, alors que les mesures de $|\eta^*|$ se font à température homogène et constante, nous estimons qu'à basse fréquence, la hiérarchie en termes de viscosité est comparable lors de ces différents tests.

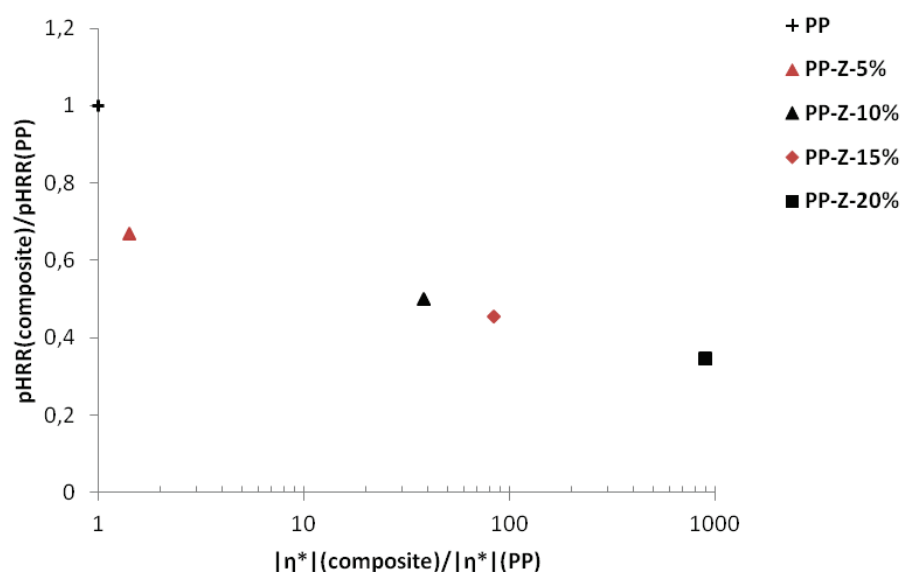


Figure III- 11 : Variation du pic de HRR normalisé en fonction de la viscosité $|\eta^*|$ normalisée du PP et des composites PP/silice Z pour différents taux de charges.

Ce graphique montre une diminution quasiment exponentielle du débit calorifique avec l'augmentation de la viscosité à basse fréquence. Cette tendance est identique à celle que Batistella *et al.* ont pu observer dans leur étude de l'influence de l'ajout d'ATH et d'autres charges minérales (Kaolinite, boehmite, MDH), pour des taux allant de 10 à 60%_m, sur le comportement au feu de l'EVA. Les auteurs expliquent que la viscosité peut ralentir le bullage et ainsi les transferts de gaz au sein du matériau [15]. La viscosité engendrée par la silice Z est donc probablement à l'origine de l'amélioration de l'effet barrière et ainsi de l'amélioration du comportement au feu des composites observée au cône calorimètre, non seulement grâce à l'accumulation des charges en surface du matériau, mais également en ralentissant les transferts de matière.

II.6. Conclusions étendues à d'autres systèmes PP/silice

Le taux de silice, son état de dispersion et la viscosité qu'elle engendre, sont étroitement liés et ont un impact non négligeable sur les propriétés au feu du polypropylène. Le composite PP-Z-20%, contenant le taux de charges le plus élevé, est le matériau ayant le meilleur comportement au feu au cône calorimètre. L'augmentation du taux de charges implique une augmentation des interactions entre les particules, ce qui induit une hausse de la viscosité du composite à basse fréquence. Cette viscosité semble être l'explication de la formation d'une couche de silice protectrice à la surface du matériau lors de la combustion, mais il est néanmoins difficile de strictement séparer cet effet du taux de charges (celui-ci et la viscosité étant étroitement liés). Tous les essais effectués ont montré que l'ajout de silice, quel que soit le taux, ne permet pas au PP de former un char thermiquement stable. D'autres effets tels que la modification du mécanisme de dégradation, l'inhibition de flamme, les effets endothermiques, une modification significative de la conductivité thermique, de la capacité calorifique, ou encore l'amélioration importante de la stabilité thermique peuvent être exclus. La silice agit uniquement par effet barrière en phase condensée.

Kashiwagi *et al.* ont également montré que le type de silice pouvait avoir une influence sur la viscosité du PP et ainsi sur son aptitude à s'accumuler à la surface de l'échantillon lors de sa combustion.

Afin de confirmer nos hypothèses sur l'effet de la viscosité et de voir quelle peut être l'influence du type de silice sur le comportement au feu du PP, nous avons tracé le pHRR normalisé en fonction de la viscosité normalisée à basse fréquence pour différents composites PP/silice. Les caractéristiques des différentes silices sont présentées dans le chapitre II. Différents taux d'incorporation ont été testés (10, 15 et 20%*m*) afin de voir si l'effet de la viscosité peut être indépendant du taux de charges. Chacune des formulations est représentée dans le graphique Figure III- 13. Il a été mis en évidence (non présenté ici) que l'amélioration du comportement au feu induite par ces charges croît avec le taux de charges, pour une charge donnée, mais tout comme dans le cas de la silice Z, cette hausse est plus importante que l'effet d'une simple dilution de la phase condensée. La Figure III- 12 illustre le fait que l'ajout de silice hydrophile entraîne une amélioration du comportement au feu des composites via des effets barrière en phase condensée. Avec la silice hydrophobe HDK H20, il n'y a quasiment pas d'effets barrière puisque le point se trouve approximativement sur la ligne $R1=R2$.

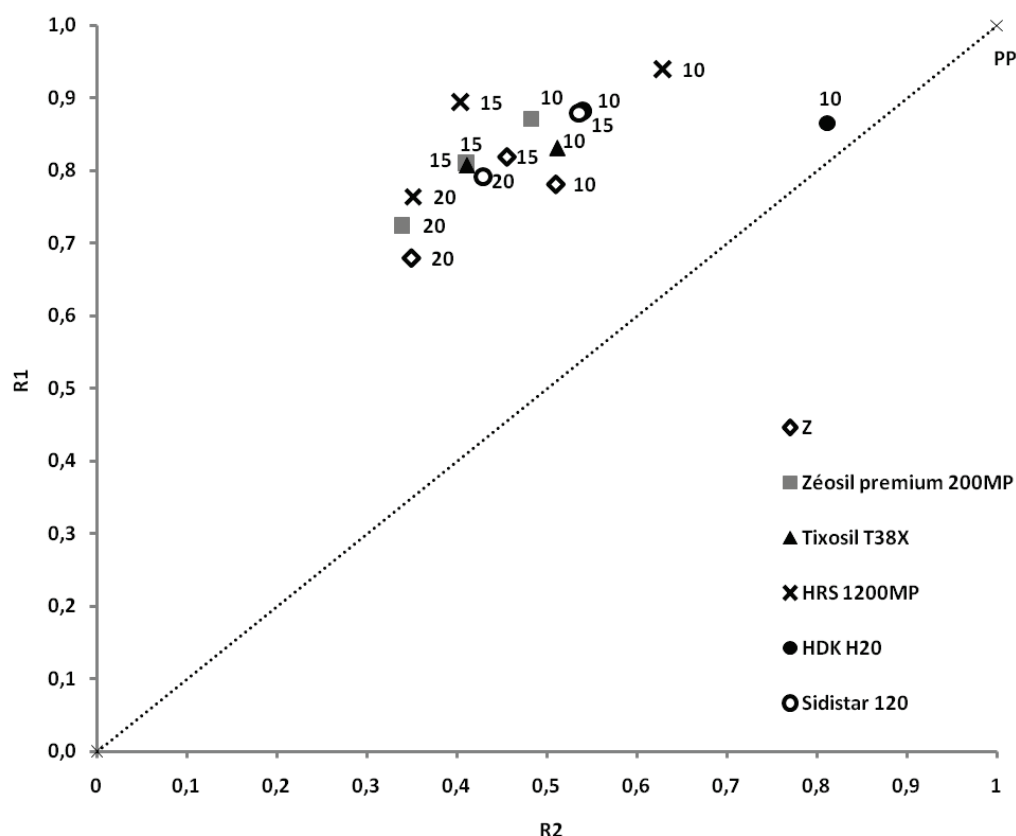


Figure III- 12 : Graphique R1/R2 pour différents composites PP/silice.

Globalement, pour toutes les silices utilisées à différents taux de charges, les tendances sont les mêmes qu'avec la silice Z : le pHRR diminue rapidement à taux de charges relativement faible, jusqu'à atteindre un plateau à plus fort taux. Ce comportement est identique à celui décrit par Batistella *et al.* Les différences de porosité ou de surface spécifique entre les silices hydrophiles ne semblent donc pas avoir d'influence majeure sur le mécanisme d'amélioration du comportement au feu du PP : la viscosité du matériau doit être suffisamment élevée pour favoriser la formation d'une couche protectrice mais également pour ralentir le bullage et les transferts de gaz, et ainsi améliorer le comportement au feu du polymère.

Deux points sortent toutefois de la tendance : le premier pour le composite contenant 15%*m* de silice Sidistar 120 et le second pour le composite préparé à partir de la silice hydrophobe HDK H20. Le comportement obtenu avec 15%*m* de silice Sidistar 120 (taux réel de charges 12,6%*m*) n'est pas logique puisqu'il devrait se situer entre les points représentant l'ajout de 10%*m* et 20%*m* de Sidistar 120 en termes de viscosité et nous n'expliquons pas l'origine de cette différence. Pour ce qui est du composite contenant la silice HDK H20, ceci pourrait être expliqué par la nature hydrophobe de la charge, avec laquelle les effets barrière sont très peu présents. En effet, malgré l'incorporation d'environ 10% en masse de cette silice au sein

de la matrice, le composite possède un comportement au feu et un comportement rhéologique plus proches du PP vierge que les autres composites contenant 10%*m* de charges. La faible viscosité du composite PP-HDK-10% peut être expliquée par une amélioration de la dispersion de la silice au sein de la matrice grâce à une augmentation des interactions polymère-charges puisque cette silice a un traitement de surface qui la rend hydrophobe. Par ailleurs il est à noter que pour la formulation contenant 20%*m* de silice Sidistar 120 (taux réel de 17,8%*m*), le pHRR est plus élevé que pour le composite contenant 15%*m* de HRS 1200MP (taux réel de 12,7%*m*). Ceci indique que les effets de la viscosité sont prédominants par rapport aux effets du taux de charges.

En outre, l'observation des résidus de tous ces composites révèle que le taux de charges doit être suffisamment élevé (supérieur à 12%*m* de charges réellement incorporées pour tout type de charge) pour favoriser la stabilité de la couche de silice formée lors de la combustion des composites (c'est-à-dire pour obtenir une couche homogène recouvrant la totalité de la surface de l'échantillon avec le moins de fissures possibles).

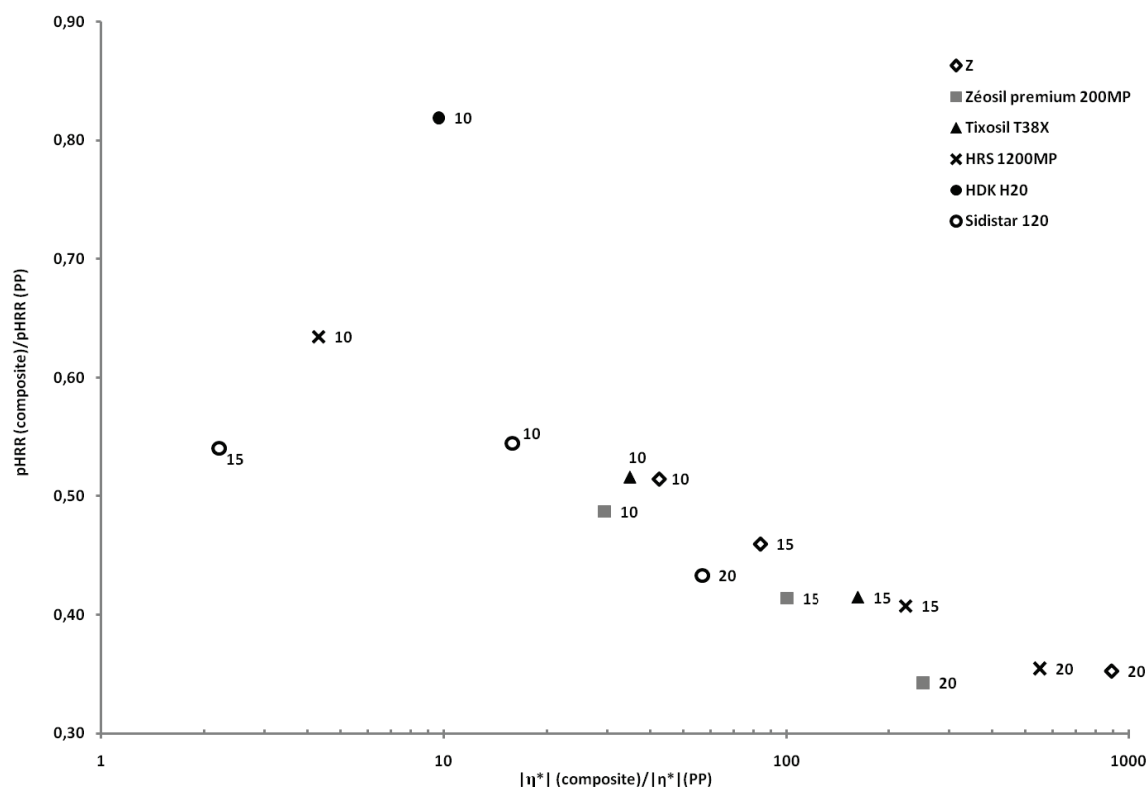


Figure III- 13 : Variation du pic de HRR normalisé en fonction de la viscosité $|\eta^*|$ normalisée pour différents composites PP/silice.

III. Influence de l'ajout de silices Z modifiées sur le comportement au feu du polypropylène

Afin d'améliorer le comportement au feu du polypropylène, des composites ont été préparés à partir des silices modifiées présentées dans le chapitre II. Comme nous l'avons vu précédemment, seule la silice Z a été utilisée dans tous les traitements, les résultats obtenus avec la silice T sont présentés en Annexe 3.

III.1. Comportement des composites PP/silices traitées SiP : effet du type de modification

Ce paragraphe est consacré à l'étude de l'influence sur les propriétés des composites, de l'incorporation d'un retardateur phosphoré, le SiP. Ce composé a été choisi car il a déjà fait ses preuves pour l'amélioration du comportement au feu du PA6 [16], de l'EVA [17] et a de nombreuses fois été utilisé par Alongi *et al.* pour l'ignifugation de tissus de coton [18, 19]. Dans notre cas, cet alcoxyasilane phosphoré a été introduit au sein du PP via greffage (ZgSiP) et imprégnation (ZiSiP) de la silice Z, comme nous l'avons décrit dans le chapitre II.

III.1.1. États de dispersion des charges et comportement rhéologique

Les clichés MEB des composites PP contenant 10% en masse de silices modifiées par le SiP, sont présentés Figure III- 14.

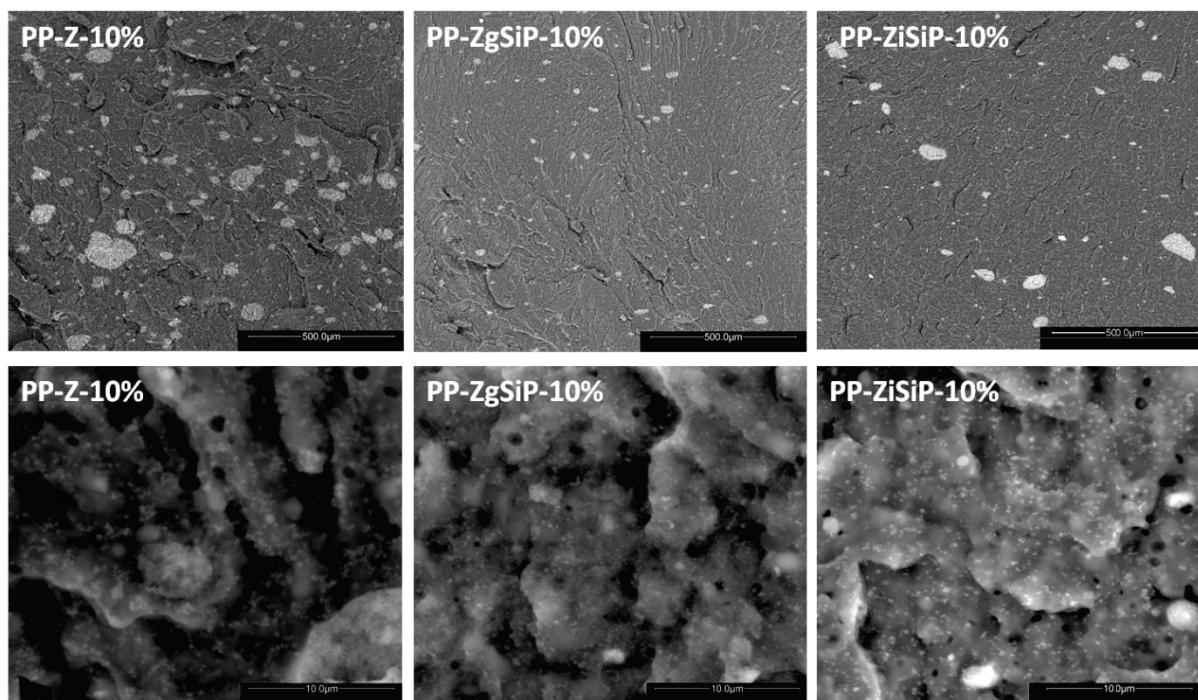


Figure III- 14 : Clichés MEB en contraste de phases des composites PP/silices modifiées SiP, à faible grandissement à gauche (échelle 500μm) et plus fort grandissement à droite (échelle 10μm).

Les observations de ces clichés montrent que la modification de la silice Z par le SiP, entraîne une amélioration de l'état de dispersion des charges au sein de la matrice. En effet, la taille des objets contenus dans le composite PP-ZgSiP-10% ($< 300 \text{ nm}$) diminue par rapport à celle des agrégats observés dans les composites PP/silice Z pure ($> 5 \text{ μm}$). De plus, le nombre d'agrégats est moins important lorsque les silices incorporées dans la matrice sont traitées. A plus petite échelle, les particules élémentaires semblent très indépendantes les unes des autres, contrairement à ce que l'on pouvait observer avec les silices non traitées.

En outre, l'étude du comportement rhéologique des échantillons (Figure III- 15) apportent des éléments d'informations complémentaires sur la répartition des charges au sein du PP.

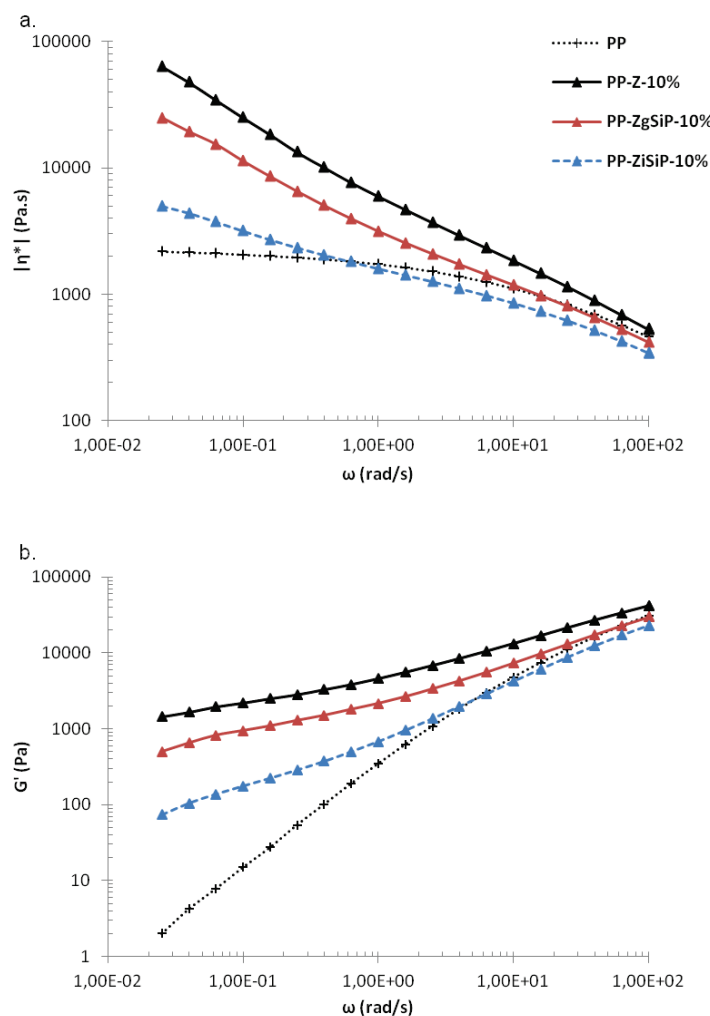


Figure III- 15 : Variation de la viscosité complexe (a) et du module de conservation (b) des composites PP/silices modifiées SiP.

Dans tous les cas, l'ajout de 10%*m* de charges provoque une augmentation de la viscosité et du module G' par rapport au PP. A basse fréquence, la viscosité et le module de conservation sont plus élevés avec l'ajout de la silice Z non traitée. Les différences de dispersions entre silices modifiées par le SiP et silice pure observées sur les clichés MEB sont sans doute à l'origine de ces comportements viscoélastiques. En effet, une meilleure dispersion des charges entraîne une diminution de la viscosité.

De tels comportements ont déjà été illustrés par les travaux de Bartholome *et al.* [1]. Dans leur cas, des nanocomposites polystyrène (PS) sont préparés à partir de 5% en volume de silice pyrogénée non modifiée ou greffée par des PS de différentes masses. Les nanocomposites PS/silice non modifiée présentent un caractère élastique prédominant avec la présence d'un plateau secondaire à basse fréquence ($G_0 \approx 3 \times 10^4$ Pa). Ce plateau est caractéristique de la structuration des silices en réseau au sein du PS. Lorsque les silices sont traitées avec 0,05 $\mu\text{mol/m}^2$ de PS dont la M_n est égale à 60000 g/mol, le caractère

élastique du composite est diminué avec, à basse fréquence, $G_0 \approx 3 \times 10^3$ Pa. Dans notre cas, si l'on compare PP-Z-10% aux composites contenant le SiP, on observe également une diminution de G_0 , qui passe de 1400 Pa à 500 Pa lorsque le SiP est greffé sur la silice Z, et diminue d'une décade avec l'incorporation de ZiSiP. La baisse d'une décade observée par Bartholome *et al.* est expliquée par les auteurs comme étant due à l'augmentation de la répulsion stérique entre particules greffées, entraînant la rupture du réseau de silice.

Dans notre étude, nous pouvons donc supposer que la modification des silices par le SiP engendre une diminution des interactions particules/particules au profit des interactions particules/polypropylène. Les changements de comportement rhéologique ne sont donc pas dus au SiP lui-même, mais aux modifications d'interactions entre les charges que celui-ci implique lorsqu'il est greffé ou imprégné à la silice. Ceci laisse à penser que les différences observées entre PP-ZgSiP-10% et PP-ZiSiP-10% sont probablement dues aux différences de quantité de SiP contenu sur les silices. En effet, nous avons vu dans le chapitre II, que par imprégnation (ZiSiP) le taux de SiP introduit dans la silice Z est plus important que par greffage (ZgSiP), les interactions entre les charges ZiSiP s'en trouvant probablement diminuées. Par ailleurs, lorsque l'on introduit 10% de silice imprégnée par le SiP dans la matrice PP, la quantité de silice contenue dans le composite est en fait d'environ 5%, puisque environ 50% de SiP sont adsorbés sur la charge. Le comportement rhéologique de PP-ZiSiP-10% se rapproche donc du comportement rhéologique de PP-Z-5% (Figure III-16).

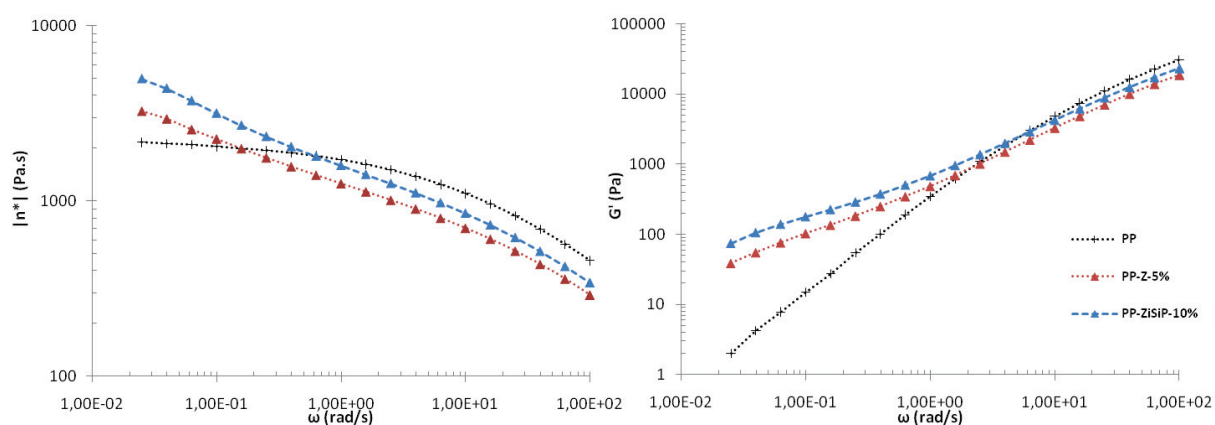


Figure III- 16 : Variation de la viscosité complexe (a) et du module de conservation (b) du PP-ZiSiP-10% en comparaison au PP-Z-5%.

III.1.2. Influence sur la stabilité thermique

Le Tableau III- 4 présente la composition massique de charges réellement introduites dans la matrice PP, ainsi qu'un détail des éléments qu'elle contient. Les résultats d'analyse élémentaire montrent le faible taux de phosphore introduit au sein de la matrice, avec au maximum 0,26% pour le composite contenant la silice Z imprégnée par le SiP. Les rapports P/Si sont cependant du même ordre de grandeur que ceux attendus (P/Si* obtenus par analyse élémentaire dans le chapitre II). Au vu des taux de résidus estimés par ATG sous hélium, il semble que le phosphore soit présent en trop faible quantité pour engendrer le charbonnement du polypropylène. De plus, le phosphore est connu pour faire efficacement charbonner les matrices contenant de l'oxygène, ce qui n'est pas le cas du PP. Cet élément doit donc probablement être associé à d'autres composés pour faire charbonner le polypropylène. Par ailleurs, les taux de charges obtenus sous air montrent que les quantités réellement introduites sont légèrement plus faibles qu'attendues, avec environ 6%_m de silice dans le PP-ZgSiP-10%. Il est logique de ne retrouver qu'environ 5%_m de silice sous air avec la silice ZiSiP puisque celle-ci contient environ 50%_m de SiP grâce à l'imprégnation. Lors de la dégradation du composite PP-ZiSiP-10%, une partie du SiP semble donc s'être évaporée et/ou décomposée.

Les taux de charges étant peu différents pour PP-ZgSiP-10% et PP-ZiSiP-10%, l'impact du SiP sur les interactions entre charges et sur le comportement viscoélastique des composites est confirmé.

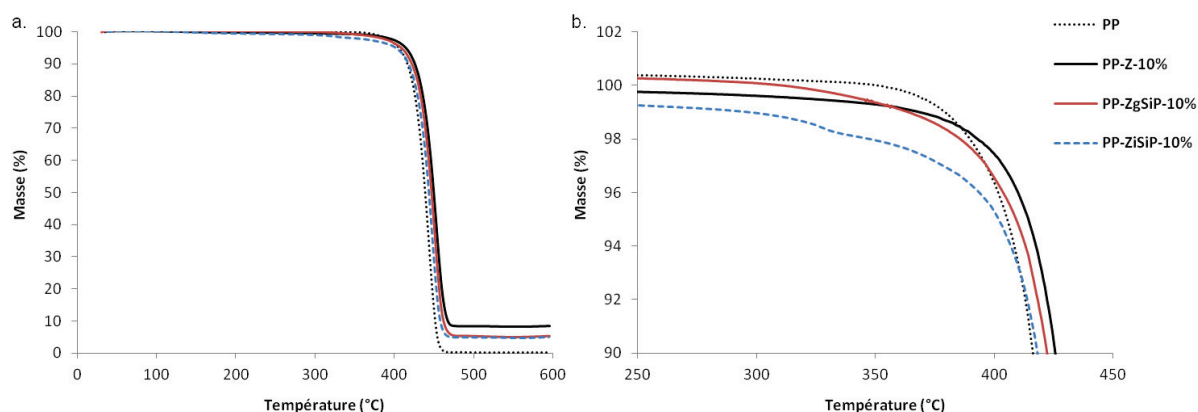
Tableau III- 4 : Taux de résidus (sous He) et taux de charges (sous air) obtenus en ATG et composition massique (%_m) en éléments C, Si et P détectés par analyse élémentaire, des composites PP/silices modifiées SiP.

	Taux de résidus (% _m)	Taux de charges (% _m)	C	Si	P	P/Si	P/Si*
PP-Z-10%	8,2	8,2	79,5	2,7	-	-	
PP-ZgSiP-10%	5,5	5,9	79,6	4,2	0,12	0,030	0,036
PP-ZiSiP-10%	5,0	5,1	81,1	1,7	0,26	0,16	0,17

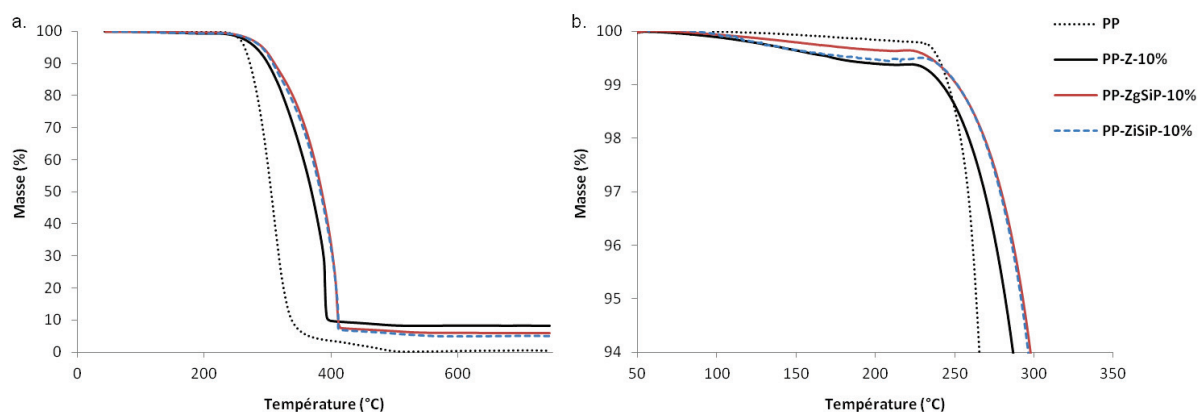
*d'après les résultats d'AE obtenus dans le chapitre II, Tableau II- 6.

Les thermogrammes obtenus en ATG sous hélium et sous air sont présentés respectivement Figure III- 17 et Figure III- 18. De manière générale, l'ajout de silice, qu'elle soit modifiée ou non, permet, comme nous l'avons déjà vu, d'améliorer la stabilité thermique du polypropylène. Plus particulièrement, sous atmosphère inerte la température au maximum de vitesse de dégradation est améliorée d'environ 5°C avec la silice imprégnée SiP (ZiSiP) et d'environ 10°C pour tous les autres composites (Figure III- 17 a.). Des différences plus importantes sont observées sur la température de début de dégradation. Sur la Figure III- 17

b. on observe clairement que les composites contenant les silices modifiées par le SiP se décomposent plus tôt que le PP et PP-Z-10%. Ceci est probablement dû à la dégradation du composé phosphoré, puisque, comme nous l'avons vu dans le chapitre II, le SiP se décompose vers 300°C.



Sous atmosphère oxydante (Figure III- 18 a.), des différences au niveau de la température au maximum de décomposition (T_{max}) sont visibles. La modification des charges par greffage de SiP entraîne une amélioration de la stabilité thermique de 10-15°C supplémentaires par rapport aux silices non modifiées (par exemple le greffage de la silice Z par le SiP fait passer T_{max} de 389°C, pour PP-Z-10%, à 405°C). En outre, la température de début de dégradation de PP-ZiSiP-10% est plus faible que celle de PP-ZgSiP-10% (Figure III- 18 b.). Ceci est probablement dû à la décomposition du SiP, la quantité d'alcoxysilane étant plus importante dans le PP-ZiSiP-10% que dans le PP-ZgSiP-10%.



Dans leur étude, Palza et al. [7] ont montré que l'état de dispersion des silices dans le PP pouvait avoir un impact sur la stabilité thermique des nanocomposites. En effet, en ajoutant un compatibilisant à leur mélange (PP-g-MA) pour améliorer la dispersion des charges, ils ont montré que la stabilité de leurs matériaux était améliorée de plus de 30°C sous air (contre moins d'une dizaine sous atmosphère inerte). Ils font également l'hypothèse qu'une telle amélioration peut être due à la haute surface spécifique de leur silice ($\approx 70\text{m}^2/\text{g}$), ce qui permet d'avoir un nombre important de -OH disponibles en surface. Les auteurs expliquent que ces fonctions permettraient d'adsorber les radicaux de décomposition. Ainsi, mieux les charges sont dispersées, plus les OH de surface seront disponibles pour capter les produits de décomposition oxydante du PP, améliorant ainsi la stabilité thermique de la matrice.

Si nous appliquons cette hypothèse à nos résultats, les états de dispersion, que nous avons pu observer grâce aux clichés MEB et à l'analyse du comportement rhéologique des composites, sont en accord avec les ATG sous air. En effet, l'état de dispersion des charges ZgSiP et ZiSiP améliorerait potentiellement la disponibilité des OH de surface, permettant ainsi l'augmentation de la stabilité thermique que l'on observe. Malgré la modification de la silice Z par le SiP, le nombre de OH semble être suffisant pour obtenir de tels résultats.

III.1.3. Influence sur le comportement au feu

Les résultats obtenus par microcalorimétrie de combustion sont présentés dans la Figure III-19 et le Tableau III- 5.

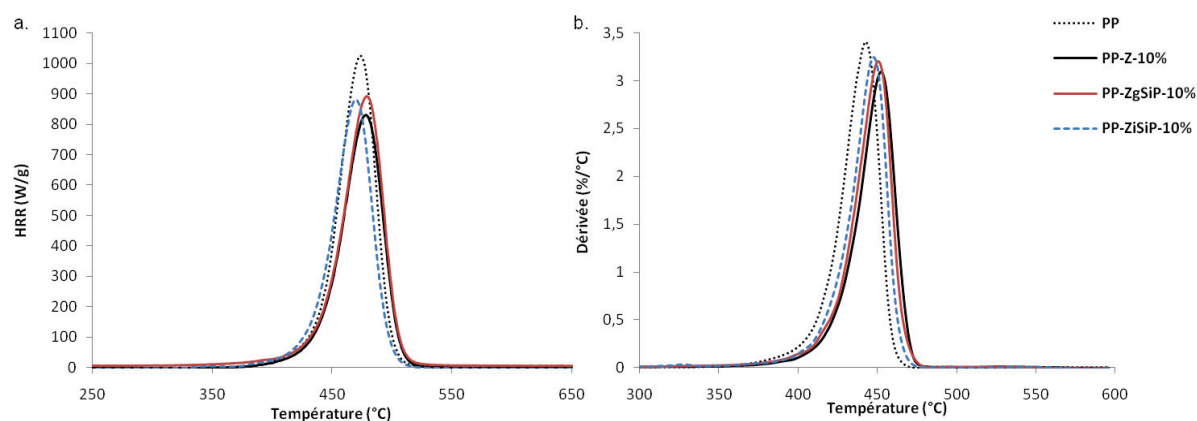


Figure III- 19 : (a) Comportement au feu au PCFC des composites PP/silices modifiées SiP, comparé aux dérivées des courbes ATG associées.

Tableau III- 5 : Grandeurs caractéristiques du comportement au feu des composites PP/silices modifiées par le SiP obtenues au PCFC, comparées au PP et PP-Z-10%.

	pHRR (W/g)	T (°C)	THR (kJ/g)
PP	1045	474	41,2
PP-Z-10%	848	477	35,7
PP-ZgSiP-10%	908	478	38,1
PP-ZiSiP-10%	915	470	37,0

Le profil de température est en accord avec les résultats obtenus en ATG sous atmosphère inerte, le pHRR du composite PP-ZiSiP-10% étant obtenu à une température plus basse que pour les autres matériaux. Toutefois nous observons ici que, malgré la présence de phosphore (en faible quantité) dans les composites PP-ZgSiP-10% et PP-ZiSiP-10%, les pHRR (supérieurs à 908W/g) sont plus élevés qu'avec l'ajout de silice non traitée au sein du PP (pHRR=848 W/g), ce qui est également le cas pour les pics de perte de masse observés par ATG (Figure III- 19 b.). Ces résultats sont en lien avec les taux de charges obtenus par ATG, l'amélioration du comportement étant ici due à la substitution de la matrice organique par les charges sans former de char. D'éventuels effets chimiques du phosphore en phase gazeuse (inhibition de la flamme) ne sont en effet pas détectés pour ces composites dans nos conditions de mesures au PCFC.

Les résultats obtenus au cône calorimètre sur des échantillons plus massifs (Figure III- 20) montrent également que l'introduction de phosphore via modification des silices par le SiP, n'a pas eu l'effet escompté. Les courbes ne sont plus aussi « aplaties » que dans le cas du PP-Z-5% et du PP-Z-10% (Figure III- 8), ce qui indique que la stabilisation du comportement au feu n'est pas aussi importante avec les silices modifiées par le SiP, qu'avec la silice non traitée.

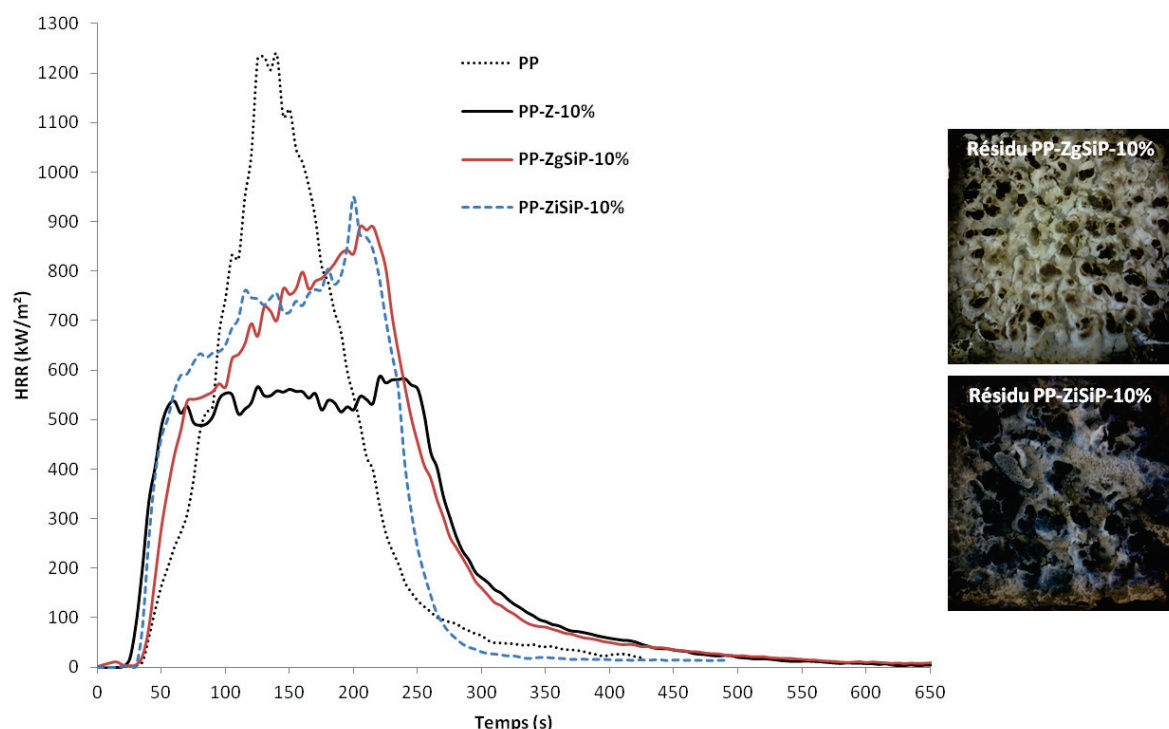


Figure III- 20 : Comportement au feu au cône calorimètre des composites PP/ silices modifiées SiP et clichés photographiques de la surface des résidus.

Les courbes, ainsi que les résultats présentés dans le Tableau III- 6 montrent que la diminution du pic de débit calorifique est en outre moins importante dans le cas de l'ajout des silices ZgSiP et ZiSiP, pour lesquelles les pHRR sont de l'ordre de $886 \pm 30 \text{ kW/m}^2$, contre 607 kW/m^2 pour PP-Z-10%.

La modification des silices a par ailleurs un effet sur le temps d'ignition des composites, ramenant celui-ci à environ 30 secondes pour les silices greffées SiP et 25 secondes avec la silice ZiSiP, contre 20 secondes dans le cas de PP-Z-10%. Une fois encore, ces résultats ne sont pas en corrélation avec les résultats obtenus en ATG sous air, puisque, si la stabilité thermique contrôlait le l'ignition, l'ordre des TTI devrait être le suivant : $\text{TTI (PP-ZgSiP-10\%)} \approx \text{TTI (PP-ZiSiP-10\%)} > \text{TTI (PP-Z-10\%)} > \text{TTI (PP)}$. Les différences de TTI observées sont probablement dues à des différences de bullage des échantillons (Cf. Annexe 4).

Tableau III- 6 : Résultats obtenus au cône calorimètre pour les composites PP/silices modifiées par le SiP.

	TTI (s)	pHRR (kW/m ²)	THR (kJ/g)	Résidu (%m)	EHC (kJ/g)
PP	31	1214	40,2	0,16	40,3
PP-Z-10%	18	607	37,2	7,4	40,1
PP-ZgSiP-10%	30	856	38,5	4,9	40,5
PP-ZiSiP-10%	25	916	39,3	3,0	40,5

Les images des résidus Figure III- 20, montrent que les silices modifiées s'organisent sous forme d'îlots lors de la combustion des composites, de la même manière que la silice non

traîtée. La couleur noire des résidus est significative de la légère action du phosphore en phase condensée. Les taux de résidus inférieurs à 5%_m (Tableau III- 6), ainsi que leurs compositions massiques en élément carbone ($C^*_{\text{résidu}}$ inférieur à 0,03%_m pour toutes les formulations, Cf. Tableau III- 7) montrent toutefois que le taux de phosphore doit être trop faible pour permettre à la matrice de charbonner de manière significative. Il est à noter que les essais réalisés à 15kW/m² (Annexe 4) permettaient d'obtenir des résidus carbonés après combustion. Ceci indique que les composites forment un char qui n'est pas stable thermiquement, se dégradant vraisemblablement par thermo-oxydation en fin d'essai.

Il est à noter que les quantités de phosphore contenues dans le résidu ($P^*_{\text{résidu}}$) sont plus faibles que celles initialement présentes au sein du PP-ZgSiP-10 et PP-ZiSiP-10% ($P_{\text{composite}}$), qui étaient respectivement de 0,12%_m et 0,26%_m (Tableau III- 4). Le rapport $f_{P_{\text{cond}}}$ (1), nous permet de connaître la proportion de phosphore restant en phase condensée. Comme le montre le Tableau III- 7, celui-ci est inférieur à 1 pour les deux composites contenant le SiP, ce qui indique qu'une partie du phosphore (28% pour PP-ZgSiP-10% et 62% pour PP-ZiSiP-10%) n'est pas restée en phase condensée. Une partie du précurseur s'est donc volatilisée ou décomposée lors de la combustion des matériaux, ce qui est en accord avec les résultats d'ATG et ce que nous avons observé dans le chapitre II sur les résidus d'ATG des silices. Les valeurs d'EHC (constantes à environ 40,3 ± 0,2 kJ/g, Cf. Tableau III- 6) montrent cependant que cette libération du phosphore en phase gazeuse n'a pas eu d'action dans le sens où elle n'a visiblement entraîné ni une dilution des combustibles, ni une inhibition de flamme.

$$f_{P_{\text{cond}}} = \frac{\text{Taux de phosphore dans le résidu} \times \text{Taux de résidu}}{\text{Taux de phosphore initial}} = \frac{P^*_{\text{résidu}}}{P_{\text{composite}}} \quad (1)$$

Tableau III- 7 : Compositions massiques (%_m) en éléments C, Si et P détectés par analyse élémentaire des résidus au cône des composites PP/silices modifiées SiP.

	C	Si	P	$C^*_{\text{résidu}}$	$P^*_{\text{résidu}}$	$f_{P_{\text{cond}}}$
PP-Z-10%	<0,3	42,4	-	<0,022	-	-
PP-ZgSiP-10%	<0,3	38,8	1,75	<0,015	0,086	0,72
PP-ZiSiP-10%	0,9	35,9	3,46	0,028	0,10	0,38

*quantité de l'élément C ou P (%_m) contenue dans le résidu : $C^*_{\text{résidu}}$ ou $P^*_{\text{résidu}}$ = taux de C ou P x taux de résidus au cône

La Figure III- 21 montre que la diminution du pHRR des composites préparés à partir des silices traitées par le SiP n'est pas uniquement due au taux de charges incorporé dans la matrice PP, puisque les points expérimentaux se situent largement en dessous de la courbe correspondant à un simple effet de dilution ($\text{pHRR}_{\text{PP}} \times \text{taux de matrice}$). En outre, ils sont au dessus de la courbe de tendance que nous avons pu tracer grâce aux résultats obtenus

avec la silice Z non traitée pour différents taux de charges (Cf. II.4). Ceci indique que les différences obtenues entre silice non traitée et silices modifiées SiP ne sont pas non plus dues uniquement aux différences de taux de charges.

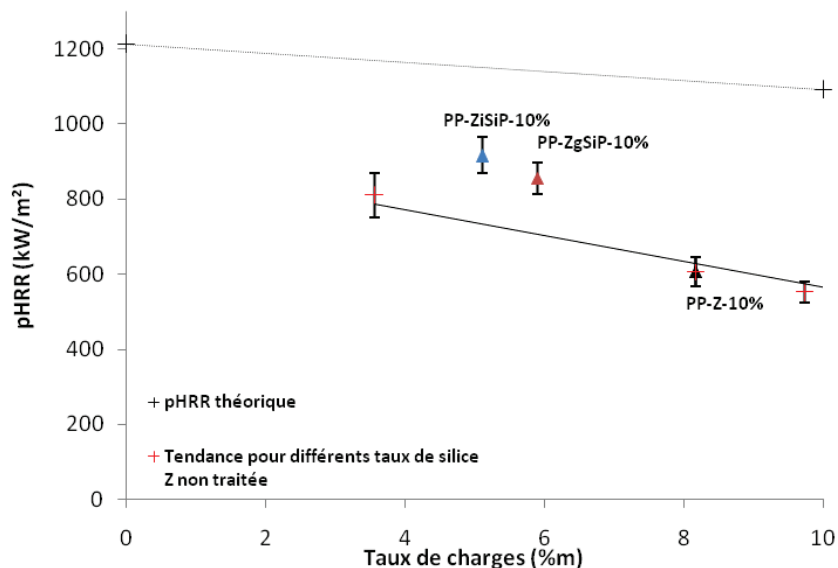


Figure III- 21 : Comparaison entre pHRR « théorique » pour 10% de charges et pHRR réel des composites PP/silices modifiées SiP.

Le graphique R1/R2 représenté par la Figure III- 22 montre que les effets barrières sont moins importants pour les composites PP/silices modifiées SiP, pour lesquels les points sont moins éloignés de la ligne R1=R2 que PP-Z-10%. De plus, ces effets physiques sont encore plus faibles lorsque la silice est imprégnée par le SiP.

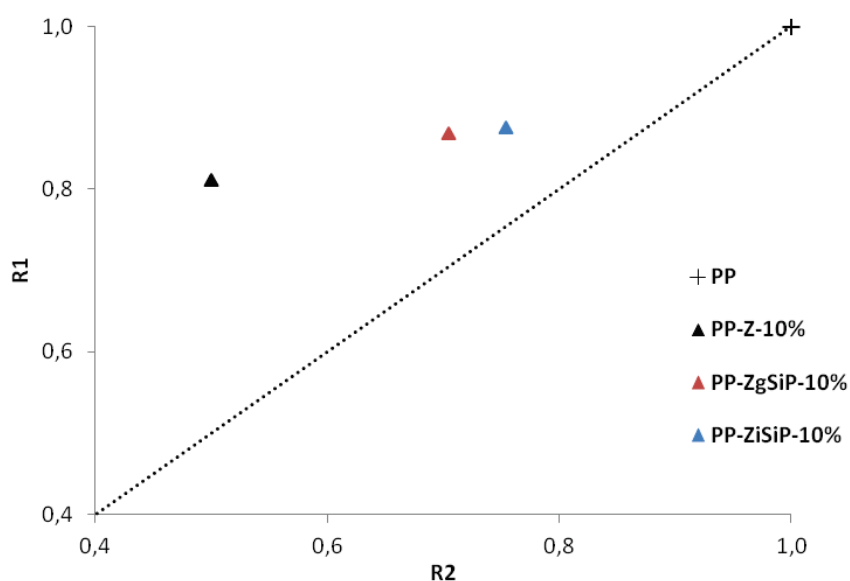


Figure III- 22 : Graphique R1/R2 des composites PP/silices modifiées SiP.

D'après les conclusions que nous avons précédemment établies grâce à l'étude de l'influence du taux de charges sur le comportement au feu du PP, nous pouvons dire une fois encore que tous ces résultats montrent la relation qu'il peut y avoir entre dispersion, viscosité et amélioration du comportement au feu. Ceci est confirmé par le graphique pHRR en fonction de la viscosité $|\eta^*|$ présenté Figure III- 23.

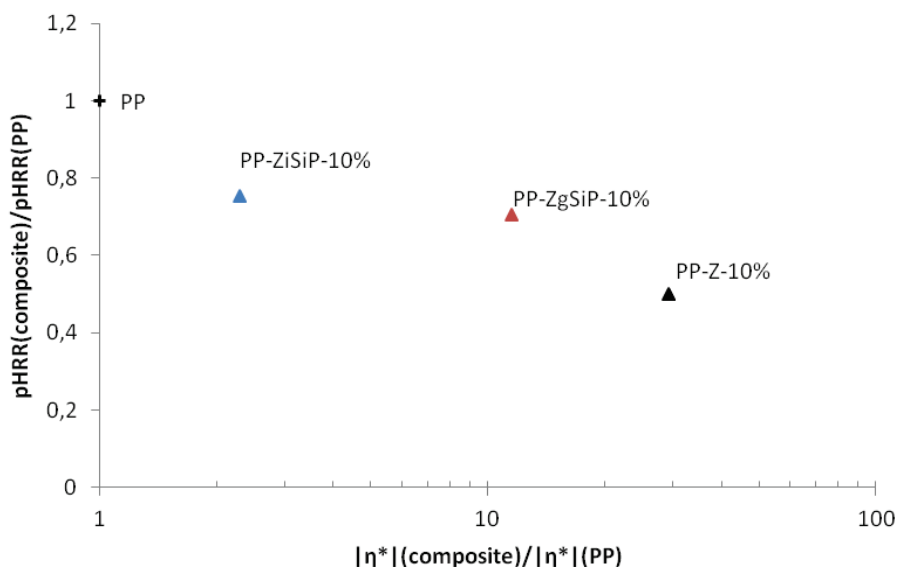


Figure III- 23 : Variation du pic de HRR normalisé en fonction de la viscosité $|\eta^*|$ normalisée des composites PP/silices modifiée SiP.

III.1.4. Conclusion

Bien que la stabilité thermique sous atmosphère oxydante soit grandement améliorée par l'ajout des silices modifiées par le SiP, c'est l'incorporation de silices non traitées qui apporte le meilleur comportement au feu, notamment au cône calorimètre avec lequel les différences entre composites sont les plus significatives. La faible quantité de phosphore incorporé n'a pas permis le charbonnement de la matrice, ni l'amélioration de ses propriétés au feu par altération des mécanismes de pyrolyse ou inhibition de flamme en phase gazeuse. Il semble même que la modification de la silice par le SiP ait eu quasiment l'effet inverse de celui attendu. En effet, le traitement des charges a provoqué une amélioration de la dispersion des charges au sein du polypropylène, entraînant la rupture du réseau que pouvaient former les silices entre elles. La conséquence de cette amélioration de la dispersion est le changement des propriétés viscoélastiques du matériau. D'après les travaux de Kashiwagi *et al.* [6] et les conclusions précédemment tirées, le changement de viscosité est probablement responsable des changements observés sur l'effet barrière. La formation d'une couche

protectrice par accumulation de silice en surface du matériau lors de sa combustion, paraît perturbée et donc plus lente dans le cas des composites de plus faible viscosité PP-ZgSiP-10% et PP-ZiSiP-10%.

De ce fait nous pouvons remarquer que, en dépit d'une quantité de phosphore plus importante par imprégnation que par greffage, la silice ZiSiP offre de moins bonnes propriétés que la silice ZgSiP. Il est à noter que les taux de phosphore sont tout de même très faibles dans les deux cas à comparer avec les taux de retardateur de flamme utilisés dans la littérature (avec par exemple 5%*m* de phosphore dans les études de Su *et al.* [20] et Yi *et al.* [21]).

III.2. Comportement des composites PP/silices traitées MAP

Les résultats obtenus avec le SiP ont montré que l'introduction du SiP par greffage était plus intéressante que par imprégnation pour l'amélioration du comportement au feu du PP, malgré un taux de phosphore plus faible. Nous avons donc choisi le MAP qui pourrait nous permettre d'incorporer dans la matrice une quantité de phosphore aussi importante que ZiSiP (environ 0,26%*m*), mais via le greffage de la silice Z. Le MAP a été utilisé pour ce greffage car il a déjà fait ses preuves dans le domaine de la modification de fibres naturelles afin de les faire charbonner pour ignifuger le PBS [22]. Ce paragraphe présente donc les résultats obtenus pour le composite contenant 10%*m* de silice modifiée par le MAP, PP-ZgMAP-10%, en comparaison au PP-ZgSiP-10%.

III.2.1. Stabilité thermique et composition du composite PP-ZgMAP-10%

Le Tableau III- 8 donne la composition du composite préparé à partir de la silice ZgMAP, que l'on compare avec celle des composites PP-Z-10% et PP-ZgSiP-10%.

Tableau III- 8 : Taux de résidus (sous He) et taux de charges (sous air) obtenus en ATG et composition massique (%*m*) en éléments C, Si et P détectés par analyse élémentaire, des composites PP/silices non modifiées, greffée SiP et greffée MAP.

	Taux de résidus (% <i>m</i>)	Taux de charges (% <i>m</i>)	C	Si	P	P/Si	P/Si*
PP-Z-10%	8,2	8,2	79,5	2,7	-	-	
PP-ZgSiP-10%	5,5	5,9	79,6	4,2	0,12	0,030	0,036
PP-ZgMAP-10%	7,0	6,5	78,8	2,6	0,24	0,092	0,061

*d'après les résultats d'AE obtenus dans le chapitre II, Tableau II- 6 et Tableau II- 8.

Les résultats d'analyse élémentaire permettent de constater que le taux de phosphore contenu dans ce mélange est deux fois plus important que dans le composite PP-ZgSiP-10%. Le taux de phosphore contenu dans le PP-ZgMAP-10% s'élève à 0,24%_m, ce qui est, comme nous le souhaitions, semblable au taux de phosphore du PP contenant la silice imprégnée SiP. De la même manière que les composites précédemment étudiés, le matériau PP-ZgMAP-10% ne semble pas charbonner puisque la différence entre le taux de charges sous hélium et sous air est de l'ordre de l'incertitude de mesure. Par ailleurs, le taux de charges réellement incorporé par extrusion est de nouveau plus faible que les 10% en masse visés.

Les résultats d'analyses thermogravimétriques donnés Figure III- 24 montrent que l'ajout de silice Z modifiée par le MAP n'apporte rien de plus que l'introduction de silice ZgSiP. Dans tous les cas la stabilité thermique du PP est améliorée par les charges. Il est tout de même à noter que la température à la vitesse maximale de dégradation (T_{max}) sous air de la formulation PP-ZgMAP-10% est de 398°C contre 405°C pour le composite contenant la silice ZgSiP.

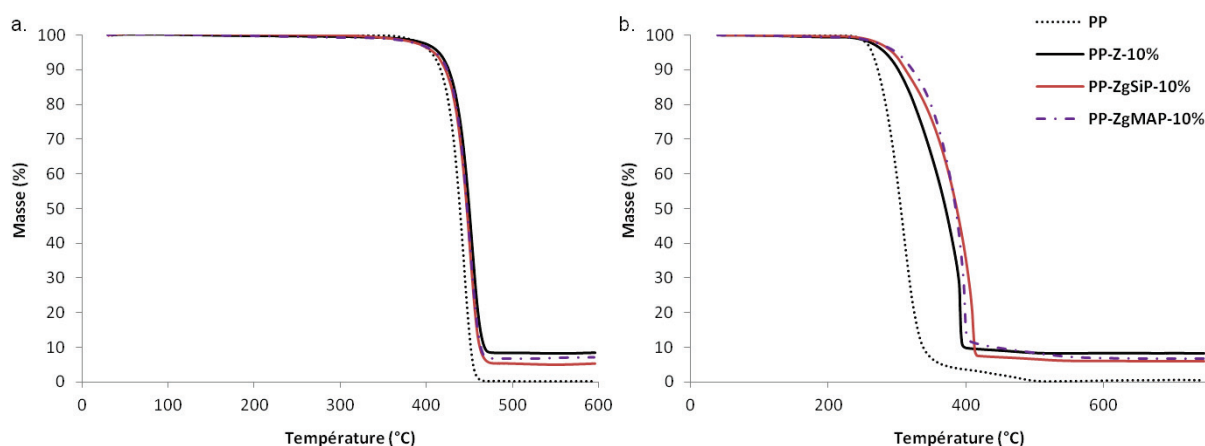


Figure III- 24 : Comportement thermique du composite PP-ZgMAP-10% (a) sous hélium et (b) sous air.

III.2.2. Caractérisation rhéologique et morphologique

L'étude du comportement rhéologique du composite PP-ZgMAP-10%, ainsi que les clichés MEB caractérisant sa morphologie, sont respectivement présentés Figure III- 25 et Figure III- 26.

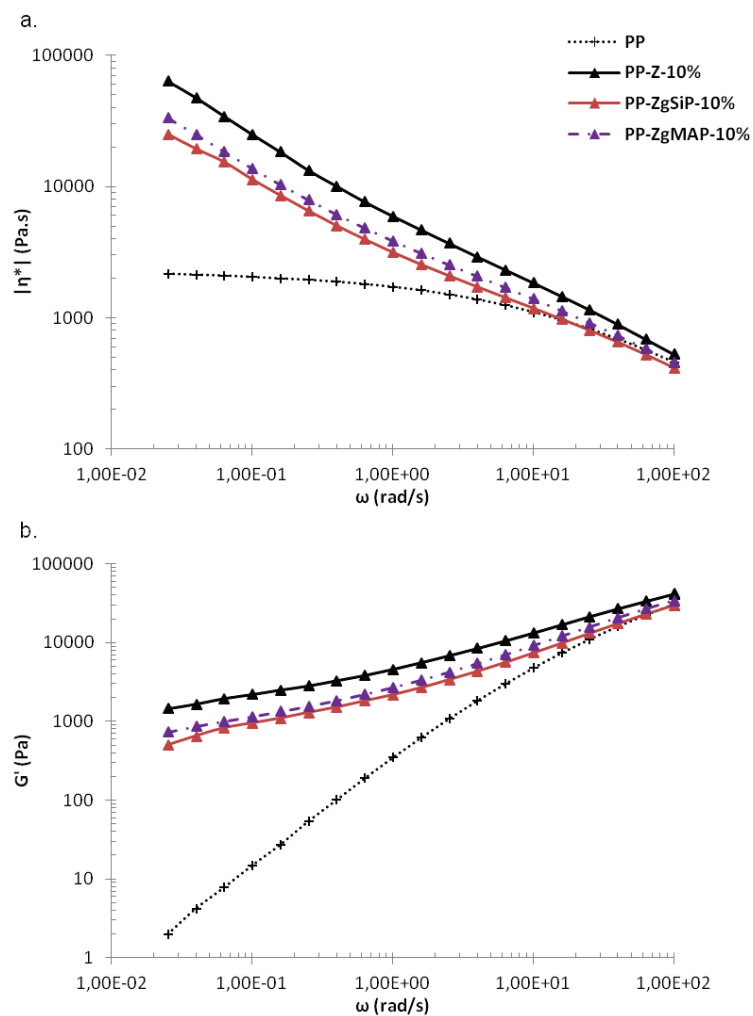


Figure III- 25 : Variation de la viscosité complexe (a) et du module de conservation (b) du composite PP-ZgMAP-10% en comparaison à PP-ZgSiP-10%.

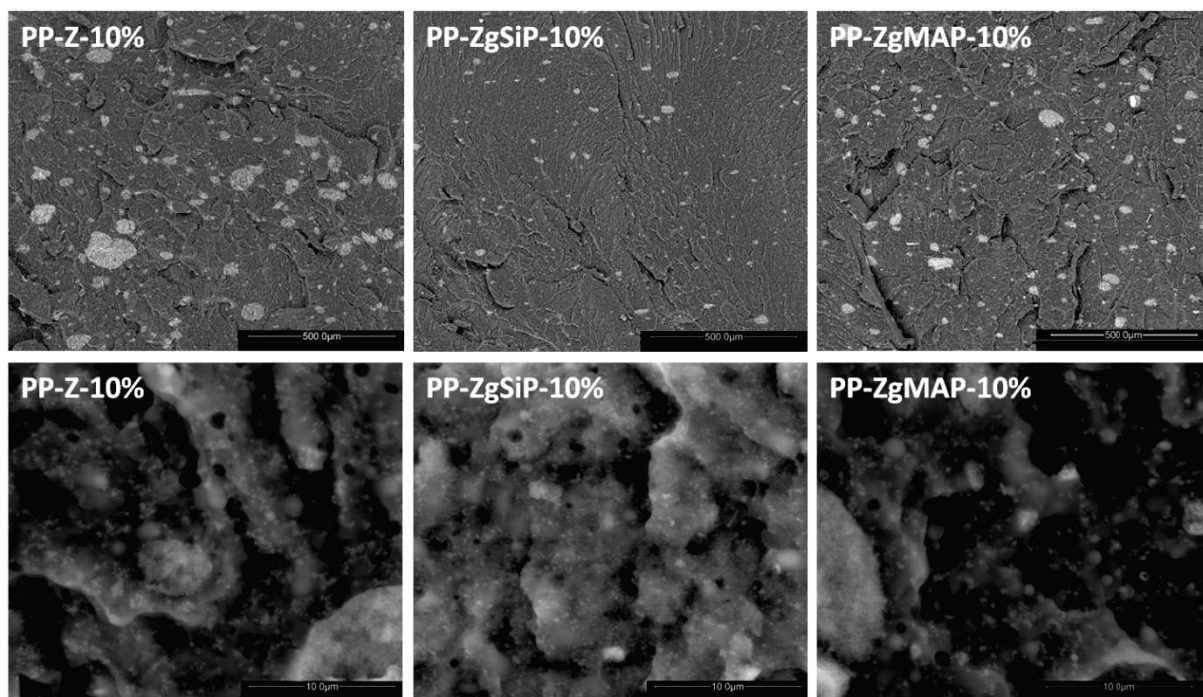


Figure III- 26 : Clichés MEB en contraste de phases du composite PP-ZgMAP-10%, à faible grandissement en haut (échelle 500µm) et plus fort grandissement en bas (10µm).

Au vu des résultats obtenus par l'analyse rhéologique, nous pouvons dire que l'état de dispersion de la silice ZgMAP au sein du polypropylène est intermédiaire à ceux obtenus avec la silice Z non traitée et la silice ZgSiP, avec une viscosité et une module G' légèrement plus importants pour PP-ZgMAP-10% que pour PP-ZgSiP-10%. Les différences ne sont pas significatives et pourraient être expliquées par les différences de taux de charges. Les clichés MEB qui montrent en outre que, à fort grandissement, il y a plus d'agrégats avec la silice ZgMAP qu'avec la silice ZgSiP, et que le nombre et la taille des objets semblent pourtant être légèrement moins importants qu'avec la silice Z. A une échelle plus fine, nous pouvons voir que les particules élémentaires sont bien moins nombreuses et indépendantes les unes des autres que dans le cas du composite PP-ZgSiP-10%. Ces résultats sont en accord avec les valeurs de T_{max} obtenues en ATG sous air si on considère, comme nous l'avons vu précédemment, que la dispersion joue un rôle sur la stabilité thermique du matériau.

III.2.3. Influence sur le comportement au feu

Comme nous pouvons le voir sur les courbes obtenues au cône calorimètre (Figure III- 27 b.), le comportement au feu du PP-ZgMAP-10% est meilleur que celui du composite PP-ZgSiP-10%. Le comportement du PP contenant la silice ZgMAP est cependant tout à fait comparable au matériau préparé à partir de la silice Z non traitée, avec des $pHRR$ de 609 ± 2

kW/m² et des temps d'ignition d'environ 20 secondes (Cf. Tableau III- 9), malgré un taux de charges plus faible dans le cas de PP-ZgMAP-10%. Au PCFC, la diminution du pHRR est de 13% avec ZgSiP contre 9% avec ZgMAP, ce qui est dans l'incertitude de mesure.

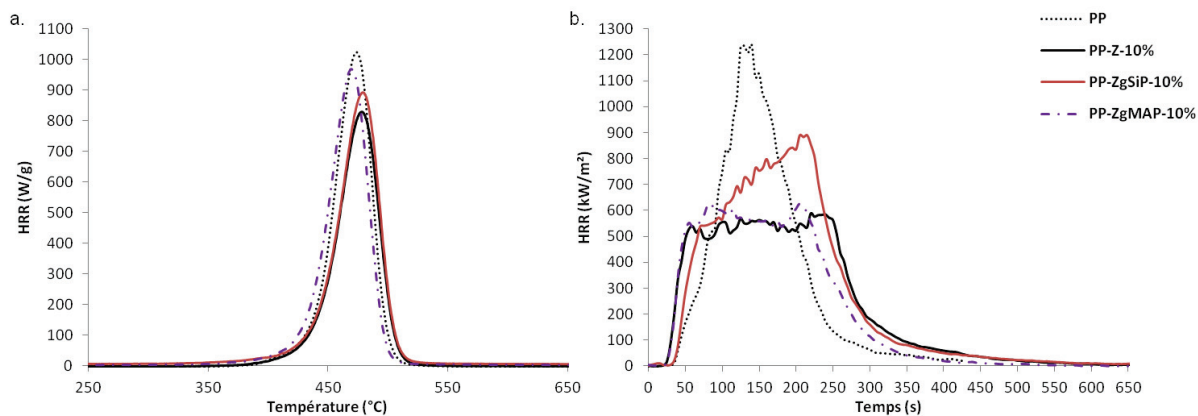


Figure III- 27 : Comparaison du comportement au feu du composite PP-ZgMAP-10% (a), au PCFC et (b) au cône calorimètre avec ceux des composites PP-Z-10% et PP-ZgSiP-10%.

L'effet barrière engendré par la silice ZgMAP semble être à l'origine du comportement au feu du PP-ZgMAP-10%. Comme nous pouvons le constater sur le graphique R1/R2 (Figure III- 28), c'est pour cette formulation que le point est le plus éloigné de la ligne R1=R2, indiquant que le mode d'action de la silice se fait principalement par voie physique en phase condensée.

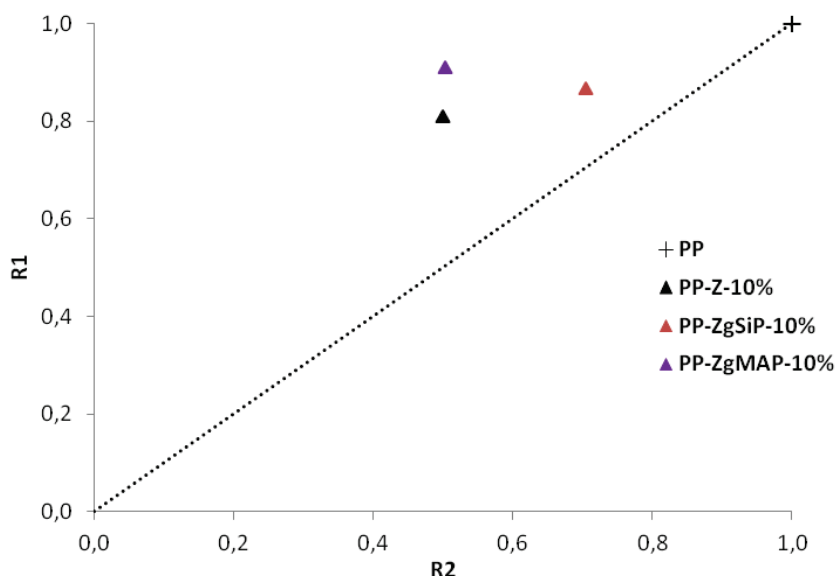


Figure III- 28 : Graphique R1/R2 du composite PP-ZgMAP-10%.

Cet effet barrière n'est pas seulement dû à la quantité de charges introduite dans la matrice puisque, comme le montre la Figure III- 29, avec un taux de charges plus faible que le composite PP-Z-10%, la silice ZgMAP entraine une diminution du pHRR quasiment identique à celle provoquée par l'ajout de silice Z non traitée. Le comportement au feu apporté par la silice ZgMAP semble donc proportionnellement légèrement meilleur qu'avec la silice Z non traitée, mais cela est difficile à affirmer au vu des incertitudes de mesure.

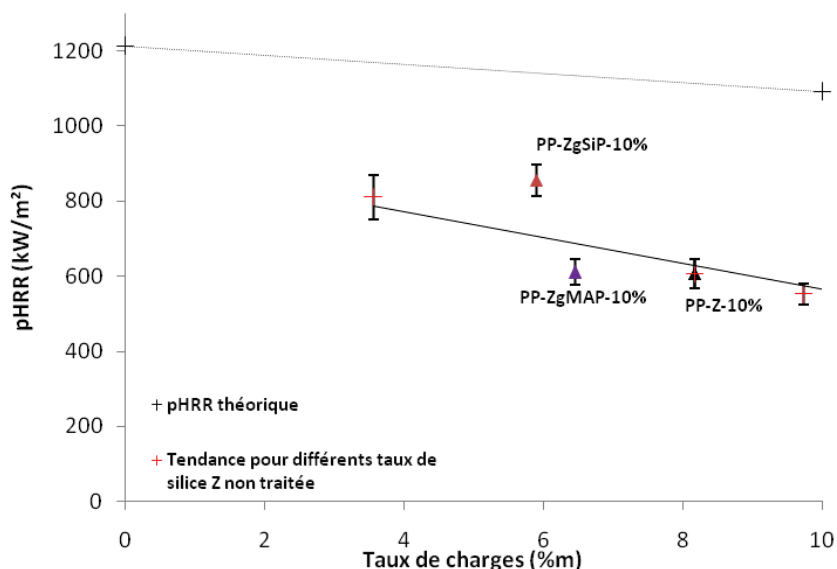


Figure III- 29 : Comparaison entre pHRR théorique pour 10% m de charges et pHRR réel du composite PP-ZgMAP-10%.

En outre, grâce au graphique présentant la variation du pHRR en fonction de la viscosité complexe (Figure III- 30), nous pouvons constater de nouveau que la formulation PP-ZgMAP-10% confirme le lien entre la viscosité et le comportement au feu du PP. Cependant, il est à noter qu'avec une viscosité à basse fréquence plus faible pour PP-ZgMAP-10% que pour PP-Z-10%, les pHRR sont quasiment identiques. Cela signifie que, dans le cas du composite PP-ZgMAP-10%, la viscosité n'est probablement pas la seule cause de l'efficacité de la formation de la couche barrière.

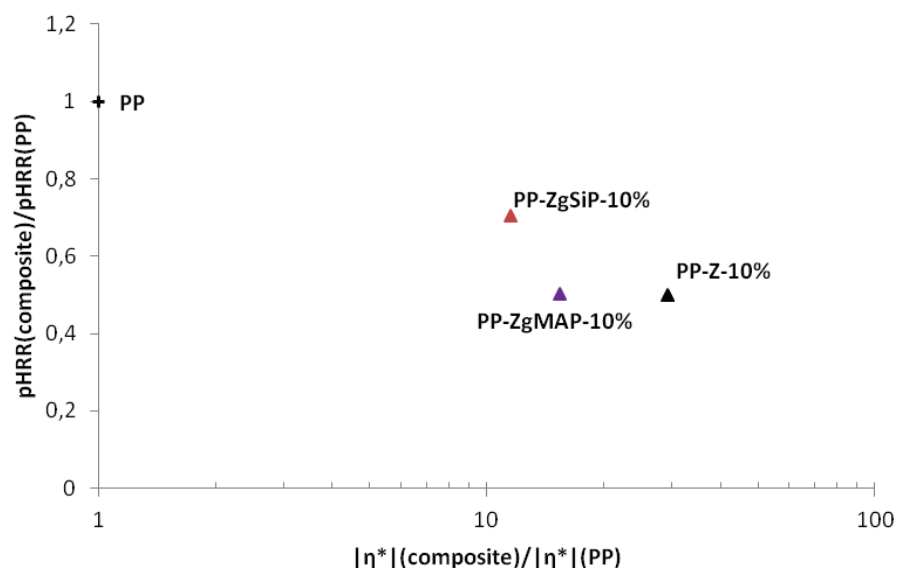


Figure III- 30 : Variation du pic de HRR normalisé en fonction de la viscosité $|\eta^*|$ normalisée du PP-ZgMAP-10%.

Comme le montre le tableau Tableau III- 9, le taux de résidu obtenu après combustion du composite PP-ZgMAP-10% est de 6,7%_m, ce qui est du même ordre de grandeur que la quantité de charges introduite par extrusion. Ceci laisse à penser que la silice ZgMAP n'a pas permis au PP de charbonner.

Tableau III- 9 : Résultats obtenus au cône calorimètre du composite PP-ZgMAP-10%.

	TTI (s)	pHRR (kW/m ²)	THR (kJ/g)	Résidu (% _m)	EHC (kJ/g)
PP	31	1214	40,2	0,16	40,3
PP-Z-10%	18	607	37,2	7,4	40,1
PP-ZgSiP-10%	30	856	38,5	4,9	40,5
PP-ZgMAP-10%	21	611	36,2	6,7	38,8

Le Tableau III- 10 et la Figure III- 31 prouvent pourtant que le MAP présent sur la silice à bien engendré le début de charbonnement de la matrice. En effet, au vu des quantités de carbone contenues dans le résidu ($C^*_{\text{résidu}}$) obtenus après combustion des composites, il y a dix fois plus de carbone dans le résidu PP-ZgMAP-10% que dans celui du PP-ZgSiP-10%. Le rapport f_{pcond} montre en outre que plus de 80% du MAP est resté en phase condensée, contre environ 70% pour le SiP greffé sur la silice Z. Le phosphore contenu dans le MAP a donc probablement aidé à la formation d'un léger char. C'est probablement grâce à ce début de charbonnement que l'effet barrière obtenu pour le composite PP/silice modifiée MAP est meilleur que pour les autres composites.

Tableau III- 10 : Compositions massiques (%m) en éléments C, Si et P détectés par analyse élémentaire des résidus au cône du composite PP-ZgMAP-10%.

	C	Si	P	C* _{résidu}	P* _{résidu}	f _{Pcond}
PP-Z-10%	<0,3	42,4	-	<0,022	-	-
PP-ZgSiP-10%	<0,3	38,8	1,75	<0,015	0,086	0,72
PP-ZgMAP-10%	2,6	36,5	2,98	0,17	0,20	0,83

*quantité de l'élément C ou P (%m) contenue dans le résidu : $C^*_{résidu}$ ou $P^*_{résidu}$ = taux de C ou P x taux de résidu au cône

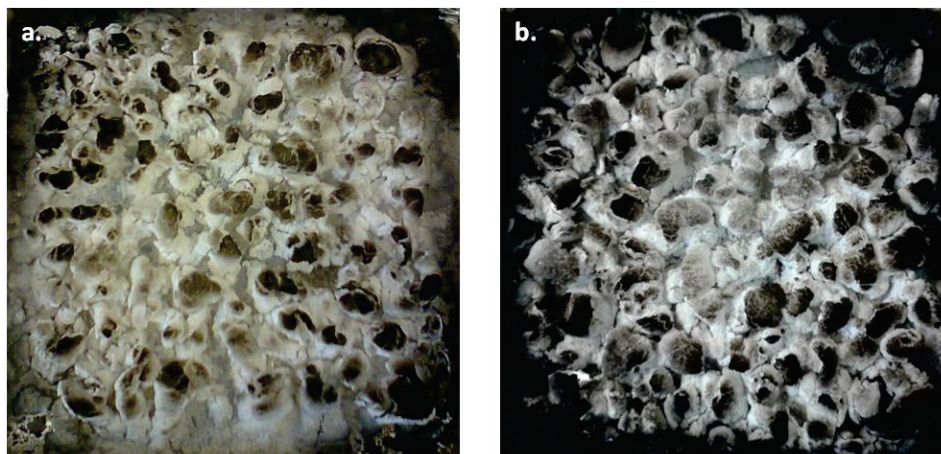


Figure III- 31 : Résidus obtenus après combustion au cône calorimètre des composites (a), PP-ZgSiP-10% et (b), PP-ZgMAP-10%.

Par ailleurs, il semble que l'ajout de silice ZgMAP au sein du PP ait permis une diminution de l'EHC mesurée au cône calorimètre d'environ 3,3% par rapport au PP (Tableau III- 9), ce qui est dans l'incertitude de mesure de l'appareil. Il est donc difficile de conclure sur un effet du MAP en phase gazeuse.

III.2.4. Conclusion

Globalement la modification de la silice Z par le MAP est plus efficace pour l'amélioration du comportement au feu du PP que le traitement de la charge par le SiP (greffé ou imprégné). Plusieurs paramètres liés peuvent expliquer ce phénomène. En effet, l'action du phosphore en phase condensée lors de la combustion du composite PP-ZgMAP-10%, associée à l'état de dispersion des charges et à la viscosité qu'elles engendrent, permettent probablement la formation d'une couche protectrice dont l'effet barrière est plus important que pour les composites PP-ZgSiP-10% et PP-Z-10%. Les résultats semblent toutefois limités aussi bien en termes de diminution du pHRR, qu'en termes de charbonnement du PP. Les taux de charges et de phosphore sont probablement encore trop faibles, et comme nous l'avons remarqué dans le chapitre I, cet élément doit vraisemblablement être associé en synergie avec des composés azotés afin d'atteindre des propriétés au feu convenables.

III.3. Comportement des composites PP/silices traitées SiN : effet du type de modification

Comme nous avons pu le voir dans l'étude bibliographique et au long de ce chapitre, le polypropylène est un polymère qui ne charbonne pas, et l'ajout de SiP et MAP ne favorise que trop faiblement la création d'un char. A la lumière des études utilisant des polyamides comme agents de charbonnement dans le PP en présence de phosphore [23, 24], nous avons choisi d'introduire au sein de la matrice l'alcoxysilane azoté de structure proche d'un polyamide, le SiN. Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, le SiN forme un résidu après dégradation. A terme le SiN sera associé au SiP et au MAP afin de voir si des effets de synergie peuvent avoir lieu, de la même façon qu'avec un polyamide. Ce premier paragraphe consacré au SiN, consiste à étudier les composites PP-ZgSiN-10% et PP-ZiSiN-10%, respectivement préparés à partir de silice Z greffée SiN et silice Z imprégnée SiN, afin de voir quelle action le SiN seul peut avoir sur le comportement au feu du PP. Les résultats obtenus sont ici comparés à ceux de la formulation contenant l'alcoxysilane phosphoré, PP-ZgSiP-10%.

III.3.1. Stabilité thermique et composition des composites PP/silice Z modifiée SiN.

L'étude des résultats d'ATG obtenus pour les composés PP-ZgSiN-10% et PP-ZiSiN-10% (Figure III- 32) montre que sous hélium, seule la silice greffée SiN a permis d'améliorer la stabilité thermique du PP. Sous atmosphère oxydante, les deux modifications permettent une augmentation de la température au maximum de dégradation. Toutefois, alors que le composite PP-ZgSiN-10% se comporte de la même façon que le composite PP-ZgSiP-10%, la silice Z imprégnée par le SiN semble conférer une stabilité quasiment identique au composite contenant la silice non traitée. Cela suggère que dans le cas du greffage, le SiN est bien lié à la silice puisqu'il n'engendre pas la baisse de stabilité thermique qui est observée dans le cas de l'imprégnation.

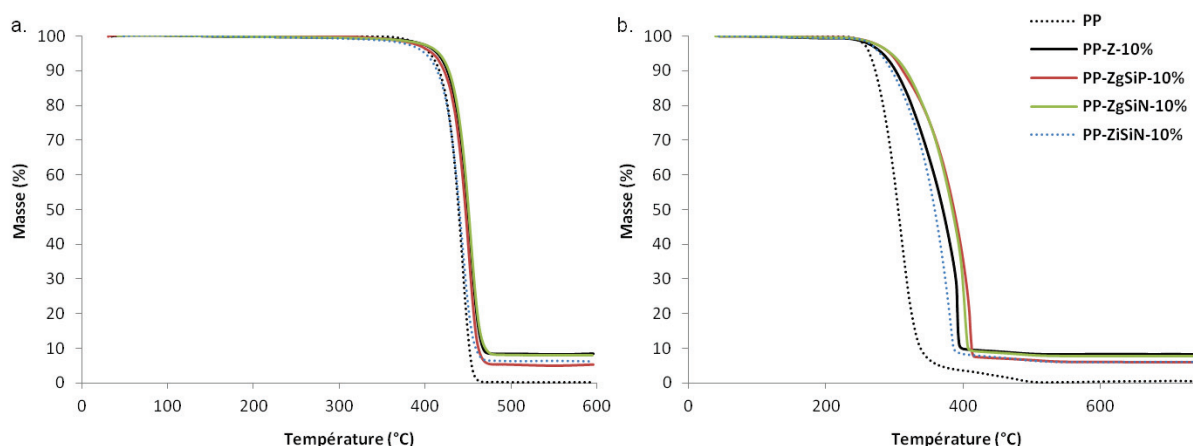


Figure III- 32 : Comportement thermique des composites PP/silices modifiées SiN (a) sous hélium et (b) sous air

Le Tableau III- 11 donne les compositions exactes des composites, mesurées par ATG et analyse élémentaire.

Tableau III- 11 : Taux de résidus (sous He) et taux de charges (sous air) obtenus en ATG et composition massique (%m) en éléments C, Si et P détectés par analyse élémentaire, des composites PP/silices modifiées SiN.

	Taux de résidus (%m)	Taux de charges (%m)	C	Si	N	N/Si	N/Si*
PP-Z-10%	8,2	8,2	79,5	2,7	-	-	
PP-ZgSiP-10%	5,5	5,9	79,6	4,2	-		
PP-ZgSiN-10%	7,9	7,7	78,8	3,4	<0,10	<0,029	0,11
PP-ZiSiN-10%	5,9	6,0	80,3	1,8	0,58	0,32	0,18

*d'après les résultats d'AE obtenus dans le chapitre II, Tableau II- 6 et Tableau II- 7.

Une fois encore, les taux de résidus obtenus par ATG sous atmosphère inerte sont quasiment identiques à ceux calculés sous air (qui correspondent aux taux de charge). Le SiN n'entraîne donc pas le charbonnement de la matrice. Les quantités de silice introduites sont proches des taux attendus, sachant que, comme dans le cas de la silice ZiSiP, il est tout à fait logique de n'obtenir que 6%*m* de charges sous air pour ZiSiN, puisqu'elle contient environ 50%*m* de SiN adsorbé. Le SiN non lié présent dans le composite PP-ZiSiN-10% semble donc s'être en partie décomposé.

III.3.2. Caractérisation rhéologique et morphologique

Le comportement rhéologique des matériaux PP-ZgSiN-10% et PP-ZiSiN-10%, ainsi que les images obtenues par microscopie électronique à balayage sont respectivement présentés Figure III- 33 et Figure III- 34.

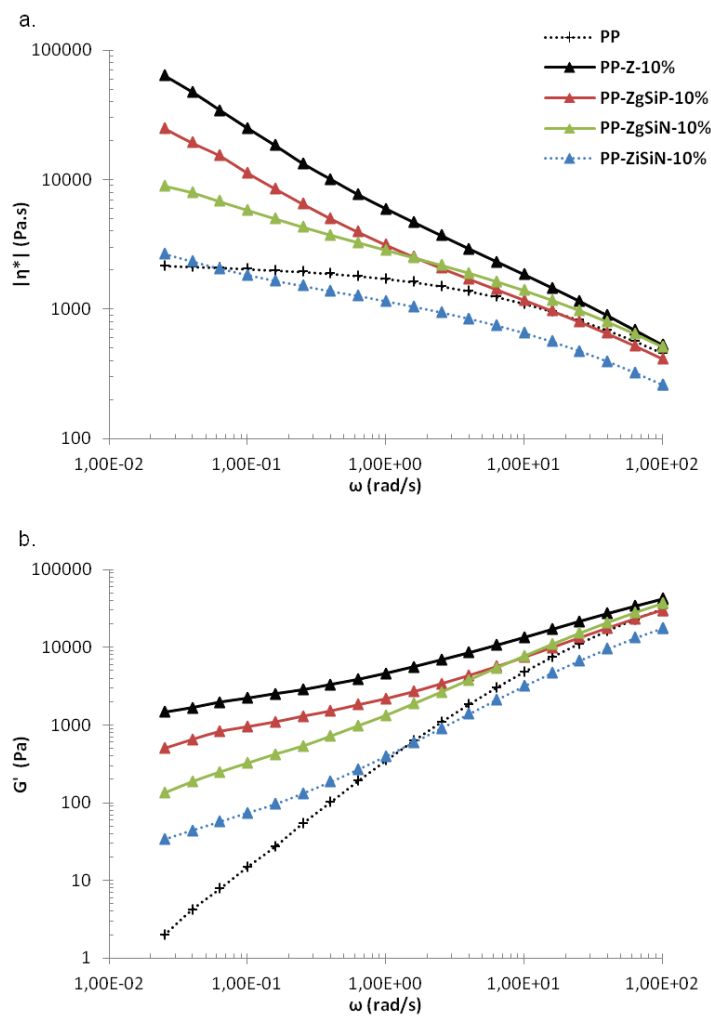


Figure III- 33 : Variation de la viscosité complexe (a) et du module de conservation (b) des composites PP/silices Z modifiées SiN en comparaison à PP-ZgSiP-10%.

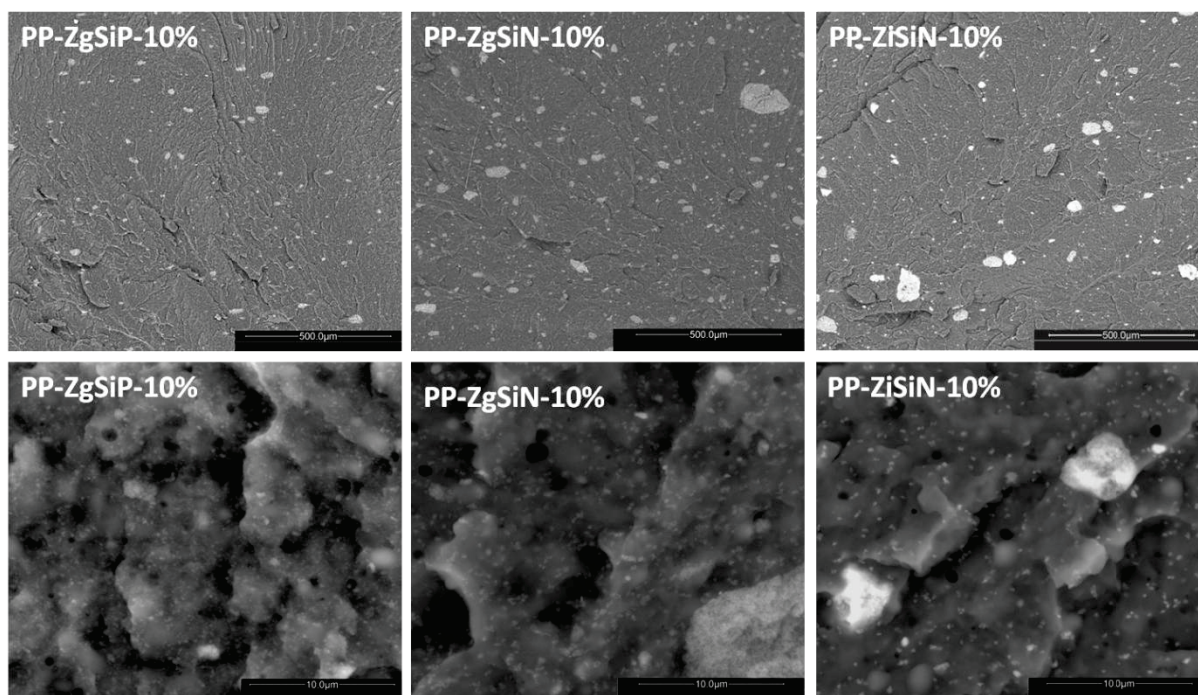


Figure III- 34 : Clichés MEB en contraste de phases des composites PP/silices Z modifiées SiN, à faible grandissement en haut (échelle 500µm) et plus fort grandissement en bas (échelle 10µm).

Le comportement rhéologique est assez différent de ce que nous avons pu observer précédemment, avec une viscosité du PP-ZiSiN-10% à haute fréquence presque deux fois plus faible que celle du PP vierge. Les résultats obtenus Figure III- 33 laisseraient penser que les silices modifiées par le SiN sont mieux dispersées que les silices ZgSiP. Ce n'est pourtant pas ce que nous observons sur les images MEB. En effet, à faible grandissement nous pouvons voir la présence de plus gros agrégats et en plus grand nombre que ce qui a été observé dans les clichés obtenus pour les composites PP-ZgSiP-10% (Figure III- 14 et Figure III- 34). En outre, à une échelle plus fine, il y a moins de particules élémentaires dans des composites contenant les silices modifiées par le SiN que dans le cas de la silice modifiée par le SiP, malgré des taux de charges supérieurs pour PP-ZgSiN-10% et PP-ZiSiN-10%.

Ces résultats montrent que la diminution de la viscosité est plus importante avec la silice ZiSiN, c'est-à dire lorsque le SiN n'est pas lié à la silice. Les changements de viscosité ne sont alors probablement plus dus aux différences d'interactions entre les charges, mais bien au SiN lui-même. On peut donc s'attendre à ce que le comportement au feu des composés contenant les silices modifiées par le SiN soit moins bon que ceux obtenus avec les formulations PP-ZgSiP-10% et PP-Z-10%.

III.3.3. Influence sur le comportement au feu

La Figure III- 35 nous permet effectivement de constater que les composites PP-ZgSiN-10% et PP-ZiSiN-10% présentent la diminution la moins importante du pHRR au PCFC, avec des courbes qui se superposent. Au cône calorimètre (Figure III- 35 b. et Tableau III- 12), les deux composites PP préparés à partir des silices modifiées SiN ont un comportement au feu moins intéressant que celui du composite PP-Z-10% (avec des pHRR de 783 kW/m² pour PP-ZgSiN-10% et 958 kW/m² pour PP-ZiSiN-10%). En revanche, le composite PP-ZgSiN-10% présente une diminution du pHRR plus importante que le composite PP-ZgSiP-10% (dont le pHRR est, pour rappel, de 856 kW/m²). Il est en outre à noter que les courbes obtenues pour les composites PP-ZgSiN-10% et PP-ZiSiN-10% sont plus « aplaties » que celles du composite contenant la silice ZgSiP. Cette allure suggère que les silices modifiées par le SiN forment une couche protectrice permettant la stabilisation de la combustion des composites.

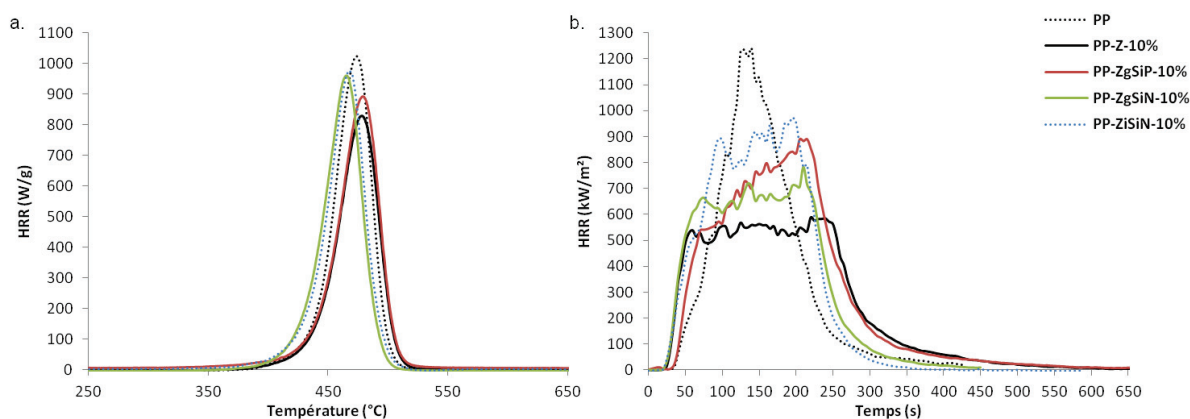


Figure III- 35 : Comparaison du comportement au feu des composites PP/silices modifiées SiN (a), au PCFC et (b) au cône calorimètre avec ceux des composites PP-Z-10% et PP-ZgSiP-10%.

Tableau III- 12 : Résultats obtenus au cône calorimètre du composite PP/silices modifiées SiN.

	TTI (s)	pHRR (kW/m ²)	THR (kJ/g)	Résidu (%m)	EHC (kJ/g)
PP	31	1214	40,2	0,16	40,3
PP-Z-10%	18	607	37,2	7,4	40,1
PP-ZgSiP-10%	30	856	38,5	4,9	40,5
PP-ZgSiN-10%	19	783	37,5	6,5	40,2
PP-ZiSiN-10%	15	958	38,7	5,6	41,0

Il semble, d'après la Figure III- 36, que la diminution du pHRR pour les composites PP préparés à base de silices modifiées SiN, ne soit pas uniquement due à un effet de dilution de la phase condensée puisque les points sont en deçà de la ligne « pHRR théorique ». En outre les valeurs obtenues au cône ne sont pas dues à la quantité de charges introduite au sein de la matrice, puisque les points se situent au dessus de la ligne de tendance obtenue

pour différents taux de silice Z. Notons toutefois que, malgré une quantité de SiN plus importante dans le cas du composite contenant la silice imprégnée ZiSiN, le comportement de celui-ci est moins bon que la formulation PP-ZgSiN-10%.

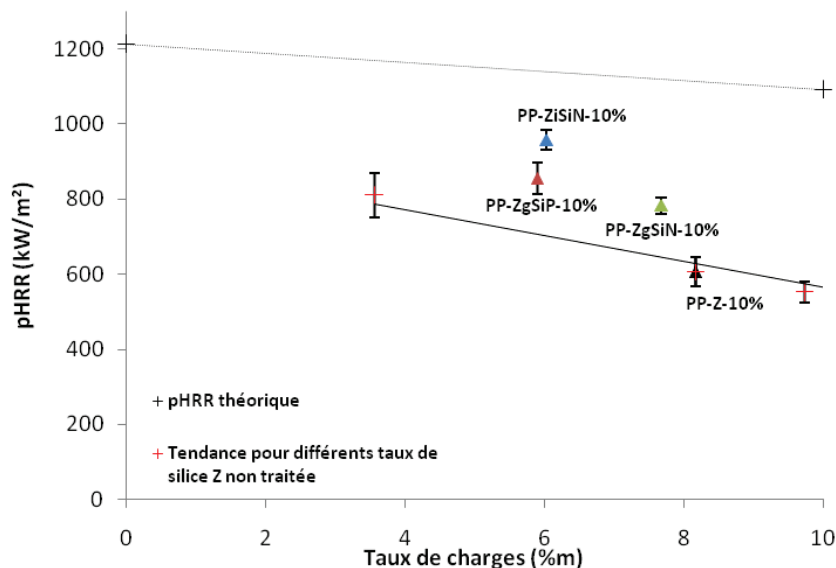


Figure III- 36 : Comparaison entre pHRR « théorique » pour 10%_m de charges et pHRR réel des composites PP/silices modifiées SiN.

Ces résultats, associés au graphique R1/R2 présenté sur la Figure III- 37, montrent que l'effet barrière engendré par les silices modifiées par le SiN est probablement la raison principale de l'amélioration du comportement au feu de ces composites. Les effets barrière engendrés par la silice ZgSiN semblent être prédominants dans le mécanisme d'amélioration du comportement au feu des matériaux, en comparaison à la silice ZgSiP et ZiSiN mais légèrement moins efficace que la silice non traitée.

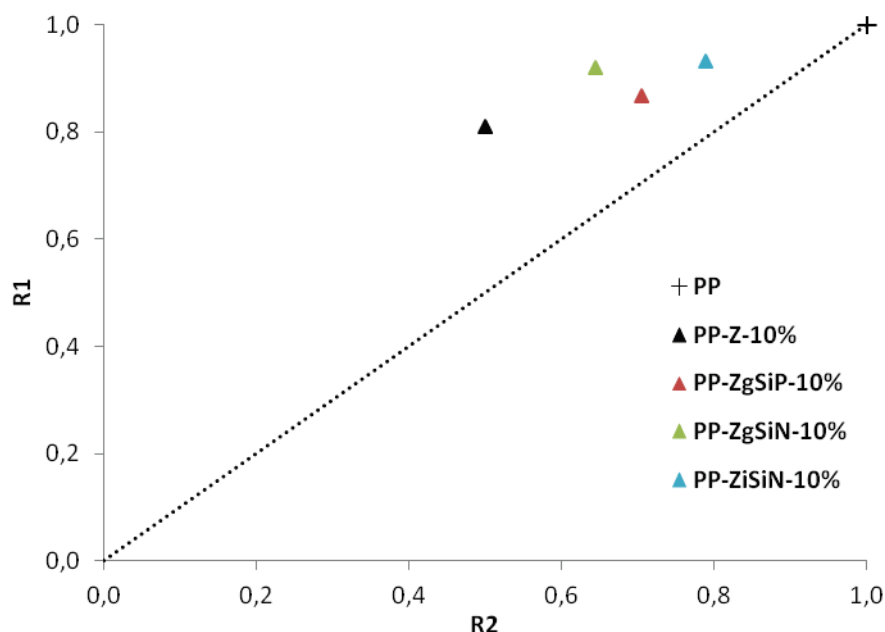


Figure III- 37 : Graphique R1/R2 des composites PP/silices modifiées SiN.

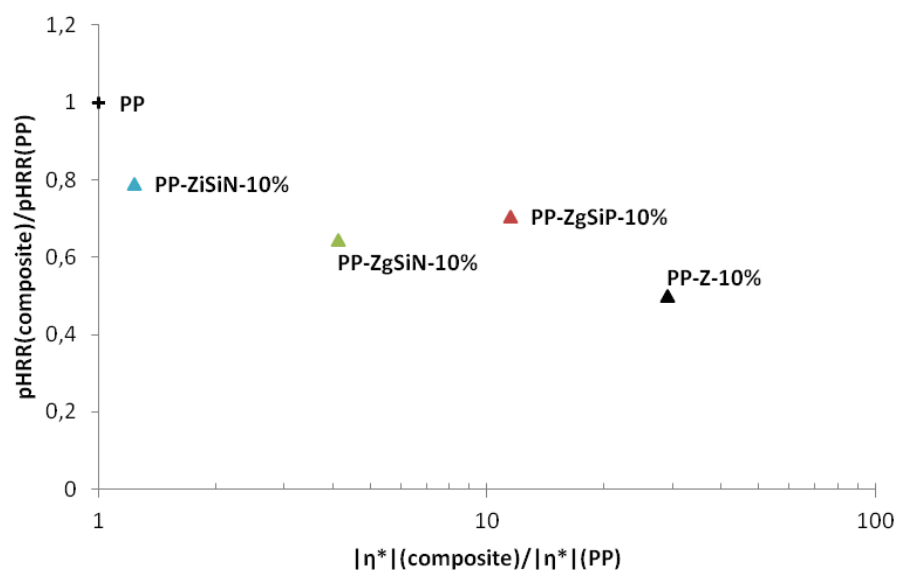


Figure III- 38 : Variation du pic de HRR normalisé en fonction de la viscosité $|\eta^*|$ normalisée des composites PP/silices modifiée SiN.

Globalement la viscosité obtenue à basse fréquence est toujours corrélée avec la variation du pHRR obtenue au cône calorimètre (Figure III- 38). Nous pouvons cependant remarquer que pour une viscosité plus basse que le composite PP-ZgSiP-10%, le pHRR mesuré pour la formulation PP-ZgSiN-10% est plus faible qu'avec la silice greffée SiP. Ceci suggère que l'effet barrière est engendré par un autre mécanisme, complémentaire à l'effet de la viscosité. La barrière « rhéologique » qui voudrait que l'augmentation de la viscosité soit

responsable de l'amélioration des propriétés au feu (par ralentissement du bullage et accumulation des charges en surface lors de la combustion) ne semble donc pas être l'unique explication des phénomènes observés avec le SiN. Ici, il est probable que le SiN, qui est un composé formant un résidu après dégradation, soit capable de consolider la couche protectrice formée par la silice (Figure III- 39).



Figure III- 39 : Résidus obtenus après combustion au cône calorimètre des composites (a), PP-ZgSiP-10% (b), PP-ZgSiN-10% et (c), PP-ZiSiN-10%.

En effet, l'ajout de silices traitées par le SiN modifie totalement l'organisation du résidu. Les résidus semblent plus compacts et les charges ne s'organisent plus sous la forme d'îlots. Le SiN ne semble néanmoins pas permettre le charbonnement du PP, puisque les résidus sont blancs. Nous rappelons toutefois que les essais réalisés à 15kW/m² (Annexe 4) permettent d'obtenir des résidus carbonés après combustion. Ceci indique que les composites forment un char qui n'est pas stable thermiquement, se dégradant vraisemblablement par thermo-oxydation en fin d'essai. La cohésion occasionnée par le SiN lors de la combustion des composites est donc vraisemblablement à l'origine de l'effet barrière. Cette cohésion semble plus importante lorsque le SiN est imprégné à la charge, mais le faible taux de charges ne permet pas au résidu de recouvrir la totalité de la surface de l'échantillon. Ceci est probablement une des origines des différences de comportement au feu observées entre PP-ZgSiN-10% et PP-ZiSiN-10%.

III.3.4. Conclusion

Il est mis en évidence dans ce paragraphe que le composé SiN ne peut pas être utilisé comme agent charbonnement dans le PP, malgré sa structure proche d'un PA. Il permet toutefois une certaine cohésion de la silice lors de la combustion des composites, qui semble venir compléter les effets de la viscosité et ainsi permettre l'amélioration des effets

physiques. Enfin, le greffage semble être la voie à adopter pour l'introduction du SiN plutôt que l'imprégnation.

III.4. Systèmes retardateurs de flamme : combinaison entre charges modifiées

Comme nous l'avons énoncé précédemment, nous avons également voulu étudier l'impact, sur le comportement au feu du PP, de l'ajout de mélanges silices modifiées SiN/silices modifiées composés phosphorés dans un rapport massique 50/50. L'ajout de phosphore peut-il favoriser le charbonnement du SiN et avec lui améliorer le comportement du PP par des effets de synergie ? Pour répondre à cette question, 10% des mélanges suivants ont donc été introduits au sein du polypropylène par extrusion : ZgSiN-ZgSiP, ZgSiN-ZgMAP et ZiSiN-ZiSiP. Nous ne parlons ici que de l'influence sur le pic de débit calorifique mesuré au cône calorimètre, puisque c'est principalement sur cette valeur que les changements de comportement se repèrent.

Comme le montre l'histogramme Figure III- 40, la combinaison des silices traitées par les composés phosphorés, ZgSiP et ZgMAP, avec la silice ZgSiN, ne semble pas présenter d'intérêt. Les pics de débit calorifique obtenus pour les composites PP-ZgSiP-10% et PP-ZgMAP-10% sont respectivement identiques (à l'incertitude près) à ceux des formulations PP-ZgSiN-ZgSiP et PP-ZgSiN-ZgMAP. En outre, la combinaison des silices imprégnées ZiSiN et ZiSiP, présente la plus faible réduction de pHRR parmi toutes les formulations, avec un pHRR de 987 kW/m², ce qui peut à la fois être dû aux faibles viscosités que ces deux silices confèrent, mais également au fait que le résidu formé, bien que compact, ne recouvre pas la surface de l'échantillon.

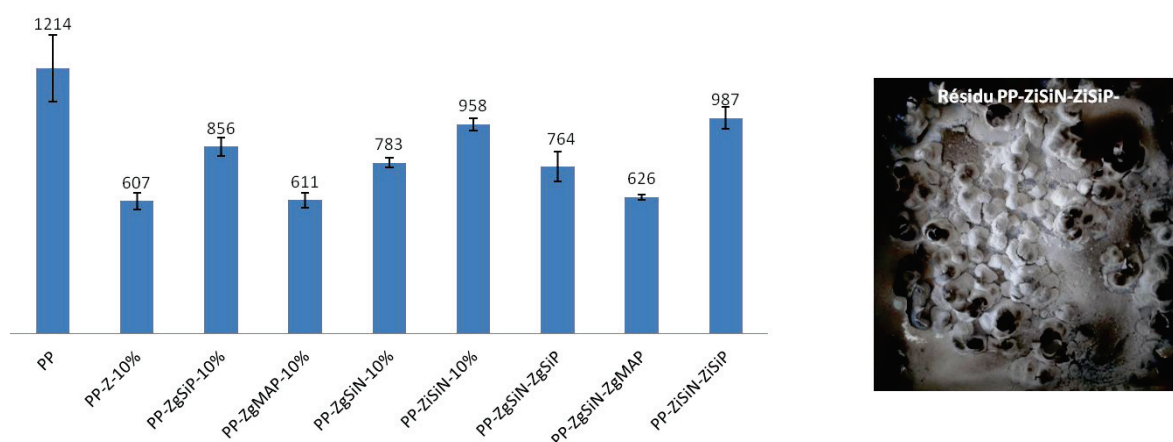


Figure III- 40 : Pics de débit calorifique des composites à base de PP et clichés photographiques du résidu PP-ZiSiN-ZiSiP-10%.

IV. Conclusion: d'une silice non traitée à une charge modifiée

Nous avons pu voir que l'ajout de silice améliore le comportement au feu du polypropylène grâce à la création d'une couche de charges protectrice lors de la combustion des composites. La viscosité semble jouer un rôle important dans l'accumulation de la silice à la surface des échantillons durant les essais au cône, et peut également, si elle est suffisamment élevée, permettre de ralentir le bullage et ainsi les transferts de gaz lors de la combustion des matériaux. En outre, une augmentation du taux de charges permet une amélioration du comportement au feu, la couche protectrice formée recouvrant davantage la surface et présentant alors moins de fissures.

La modification des silices pour l'incorporation des retardateurs de flamme au sein de la matrice polymère n'a pas eu l'effet escompté puisque, dans tous les cas, la diminution la plus importante du pic de débit calorifique mesuré au cône est obtenue pour les composites PP/silice non traitée.

Dans le cas de la modification par le SiP, la dispersion plus fine des charges, ainsi que la viscosité qu'elles entraînent, semble être à l'origine de la diminution des effets physiques en phase condensée. La couche protectrice se forme plus difficilement et les transferts gazeux sont moins ralentis lorsque la viscosité est plus faible.

Les composites préparés à base de silices traitées par le MAP, ont de meilleures propriétés au feu que les composites contenant le SiP. Le mode d'action semble être différent pour le PP-ZgMAP-10%, puisque l'action du phosphore en phase condensée (léger charbonnement) est associée à un état de dispersion des charges et une viscosité favorables pour l'amélioration du comportement au feu du PP.

Finalement, l'ajout de SiN ne peut pas être utilisé comme agent de charbonnement, ni de synergie avec les composés phosphorés, mais a provoqué la cohésion des charges lors de la combustion. Ici, cette cohésion vient compléter les effets de la viscosité permettant l'effet barrière engendré par les charges.

De manière générale, l'imprégnation par les alcoxyasilanes est moins efficace que le greffage pour l'amélioration du comportement au feu du PP. En effet, même si le taux de retardateur de flamme augmente, le taux de silice diminue, limitant de ce fait la diminution du pHRR. En outre, le précurseur (plus particulièrement le SiN) étant juste adsorbé à la surface de la silice, celui-ci entraîne une diminution de la viscosité de la matrice, ce qui n'est pas souhaité

pour améliorer le comportement au feu. De plus, une quantité non négligeable de précurseur (particulièrement SiP), peut s'échapper lors de la combustion.

Plusieurs paramètres sont étroitement liés pour permettre une amélioration du comportement au feu (viscosité, taux de charges, dispersion des charges...). Nous avons néanmoins pu voir que, selon le type de modification effectué sur la silice, certains facteurs prennent le dessus sur d'autres et influencent la manière dont la couche protectrice se forme. Ceci impacte alors l'efficacité de l'effet barrière qui s'est révélé être à l'origine de l'amélioration du comportement au feu pour chaque matériau. La tendance globale est tout de même que plus la viscosité est faible à basse fréquence, plus les pics de débits calorifiques sont élevés, ce qui est représenté par la Figure III- 41.

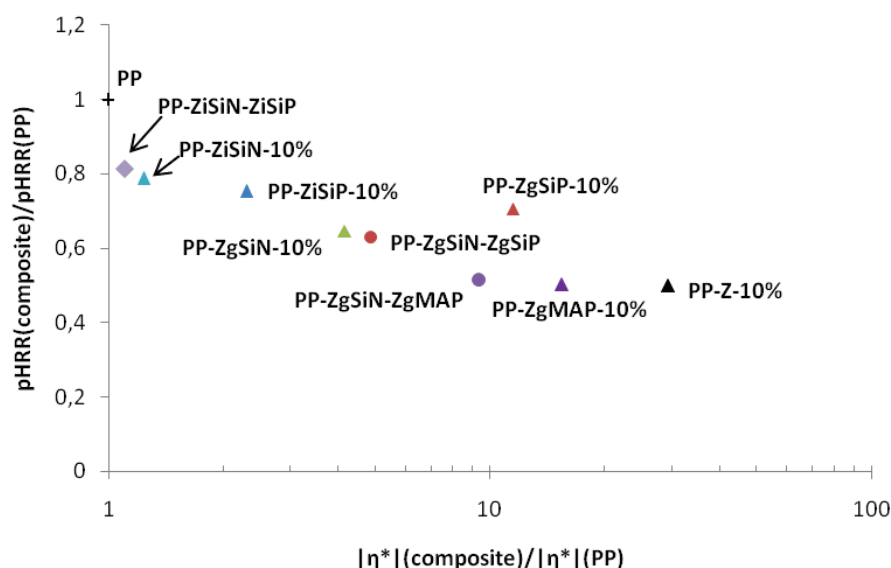


Figure III- 41 : Variation de pHRR normalisé en fonction de la viscosité normalisée pour toutes les formulations à base de PP.

Enfin, d'après ce que nous avons pu voir dans l'étude bibliographique, les taux d'additifs permettant l'ignifugation du PP usuellement incorporés sont de l'ordre de 20%m. Les quantités de silices modifiées que nous avons introduites dans le polypropylène sont bien plus faibles que cela (moins de 10%m), ce qui explique probablement que nos composites n'aient pas donné de meilleurs résultats. Les taux de phosphore introduits sont alors trop faibles pour promouvoir le charbonnement ou assurer la stabilité thermique du char, ou sont sans doute inefficaces sans l'ajout d'un agent de charbonnement du PP. La modification par le MAP semble toutefois être une voie encourageante.

V. Références

- [1] Bartholome C, Beyou E, Bourgeat-Lami E, Cassagnau P, Chaumont P, David L, et al. Viscoelastic properties and morphological characterization of silica/polystyrene nanocomposites synthesized by nitroxide-mediated polymerization. *Polymer*. 2005;46:9965-73.
- [2] Zhang S, Horrocks AR. A review of flame retardant polypropylene fibres. *Prog Polym Sci*. 2003;28:1517-38.
- [3] Zanetti M, Camino G, Reichert P, Mülhaupt R. Thermal Behaviour of Poly(propylene) Layered Silicate Nanocomposites. *Macromolecular Rapid Communications*. 2001;22:176-80.
- [4] Azinfar B, Ahmad Ramazani SA, Jafariesfad N. In situ preparation and property investigation of polypropylene/fumed silica nanocomposites. *Polymer Composites*. 2014;35:37-44.
- [5] Jacob S, Suma KK, Mendez JM, George KE. Reinforcing effect of nanosilica on polypropylene–nylon fibre composite. *Materials Science and Engineering: B*. 2010;168:245-9.
- [6] Kashiwagi T, Gilman JW, Butler KM, Harris RH, Shields JR, Asano A. Flame retardant mechanism of silica gel/silica. *Fire Mater*. 2000;24:277-89.
- [7] Palza H, Vergara R, Zapata P. Improving the Thermal Behavior of Poly(propylene) by Addition of Spherical Silica Nanoparticles. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2010;295:899-905.
- [8] Cassagnau P. Melt rheology of organoclay and fumed silica nanocomposites. *Polymer*. 2008;49:2183-96.
- [9] Scharrel B, Hull TR. Development of fire-retarded materials—Interpretation of cone calorimeter data. *Fire Mater*. 2007;31:327-54.
- [10] Fina A, Feng J, Cuttica F. In-depth radiative heat transmittance through polypropylene/nanoclay composites. *Polym Degrad Stabil*. 2013;98:1030-5.
- [11] Oztekin ES, Crowley SB, Lyon RE, Stoliarov SI, Patel P, Hull TR. Sources of variability in fire test data: A case study on poly(aryl ether ether ketone) (PEEK). *Combustion and Flame*. 2012;159:1720-31.
- [12] Kashiwagi T, Mu M, Winey K, Cipriano B, Raghavan SR, Pack S, et al. Relation between the viscoelastic and flammability properties of polymer nanocomposites. *Polymer*. 2008;49:4358-68.
- [13] Kashiwagi T, Shields JR, Harris RH, Davis RD. Flame-retardant mechanism of silica: Effects of resin molecular weight. *J Appl Polym Sci*. 2003;87:1541-53.
- [14] Quach Y, Cinausero N, Sonnier R, Longuet C, Lopez-Cuesta J-M. Barrier effect of flame retardant systems in poly(methyl methacrylate): Study of the efficiency of the surface treatment by octylsilane of silica nanoparticles in combination with phosphorous fire retardant additives. *Fire Mater*. 2012;36:590-602.
- [15] Batistella M, Otazaghine B, Sonnier R, Caro-Bretelle A-S, Petter C, Lopez-Cuesta J-M. Fire retardancy of ethylene vinyl acetate/ultrafine kaolinite composites. *Polym Degrad Stabil*. 2014;100:54-62.

- [16] Theil-Van Nieuwenhuyse P, Bounor-Legaré V, Bardollet P, Cassagnau P, Michel A, David L, et al. Phosphorylated silica/polyamide 6 nanocomposites synthesis by in situ sol–gel method in molten conditions: Impact on the fire-retardancy. *Polym Degrad Stabil.* 2013;98:2635-44.
- [17] Bonnet J. Nouvelles voies de modification chimique des EVA par réactions d'hydrosilylation ou de transesterification : applications potentielles pour l'ignifugation: Université Claude Bernard Lyon 1; 2011.
- [18] Alongi J, Colleoni C, Rosace G, Malucelli G. The role of pre-hydrolysis on multi step sol–gel processes for enhancing the flame retardancy of cotton. *Cellulose.* 2013;20:525-35.
- [19] Alongi J, Colleoni C, Rosace G, Malucelli G. Phosphorus- and nitrogen-doped silica coatings for enhancing the flame retardancy of cotton: Synergisms or additive effects? *Polym Degrad Stabil.* 2013;98:579-89.
- [20] Su X, Yi Y, Tao J, Qi H. Synergistic effect of zinc hydroxystannate with intumescent flame-retardants on fire retardancy and thermal behavior of polypropylene. *Polym Degrad Stabil.* 2012;97:2128-35.
- [21] Yi J, Liu Y, Pan D, Cai X. Synthesis, thermal degradation, and flame retardancy of a novel charring agent aliphatic—aromatic polyamide for intumescent flame retardant polypropylene. *J Appl Polym Sci.* 2012;127:1061-8.
- [22] Dorez G, Taguet A, Ferry L, Lopez Cuesta J-M. Phosphorous compounds as flame retardants for polybutylene succinate/flax biocomposite: Additive versus reactive route. *Polym Degrad Stabil.* 2014;102:152-9.
- [23] Almeras X, Le Bras M, Hornsby P, Bourbigot S, Marosi G, Keszei S, et al. Effect of fillers on the fire retardancy of intumescent polypropylene compounds. *Polym Degrad Stabil.* 2003;82:325-31.
- [24] Liu Y, Feng Z, Wang Q. The investigation of intumescent flame-retardant polypropylene using a new macromolecular charring agent polyamide 11. *Polymer Composites.* 2009;30:221-5.

CHAPITRE IV : Ignifugation du polybutylène téréphtalate

Sommaire

I. Influence de l'ajout de silices non traitées sur le comportement au feu du polybutylène téréphtalate	152
I.1. Caractérisation morphologique	152
I.2. Stabilité thermique des composites	154
I.3. Comportement au microcalorimètre de combustion	157
I.4. Comportement au cône calorimètre	158
I.5. Mode d'action des silices sur les propriétés au feu du polymère	161
I.6. Conclusion	162
II. Influence de l'ajout de silices modifiées par des phosphonates sur le comportement au feu du polybutylène téréphtalate	163
II.1. Comportement des composites PBT/silices traitées SiP : effet du type de modification (greffage vs imprégnation)	163
II.1.1. Composition des composites et influence de la présence de SiP sur la stabilité thermique du PBT	163
II.1.2. Etat de dispersion des charges modifiées	166
II.1.3. Influence sur le comportement au feu	168
II.1.4. Effet du SiP sur le PBT	174
II.1.5. Conclusion	178
II.2. Comportement des composites PBT/silices traitées pMAPC1	179
II.2.1. Influence sur la stabilité thermique	179
II.2.2. Caractérisation morphologique et comportement rhéologique	180
II.2.3. Influence sur le comportement au feu	182
II.2.4. Conclusion	187
III. Influence de l'ajout de silices traitées avec des phosphates sur le comportement au feu du polybutylène téréphtalate	188
III.1. Etat de dispersion des charges modifiées et comportement rhéologique	188
III.2. Composition et stabilité thermique des composites PBT/ silices Z modifiées par l'AP et ses dérivés	190
III.3. Influence sur le comportement au feu	191
III.4. Mode d'action des phosphates	195
IV. Mise en évidence et rôle du charbonnement	197
V. Conclusion: d'une silice non traitée à une charge modifiée	198
VI. Références	201

Le second objectif de cette thèse est d'améliorer le comportement au feu du polybutylène téréphtalate utilisé par la société Erce Plasturgie. Le principe est le même que pour l'ignifugation du polypropylène, à savoir, trouver une nouvelle voie d'ignifugation qui, à faible taux de charges, permettrait le remplacement des composés halogénés.

De la même manière que dans le cas du PP, les différentes voies utilisées sont le greffage et l'imprégnation de silice pour introduire les composés phosphorés au sein de la matrice et en améliorer le comportement au feu. Nous avons choisi ici de travailler avec des phosphonates, le SiP (Diéthylphosphatoéthyltriéthoxysilane) et le pMAPC1 (Poly(diméthyl(méthacryloyloxy)-méthyl phosphonate)), et avec l'acide phosphorique et ses dérivés, AP (Acide phosphorique), MAP (Phosphate de monoammonium) et DAP (Phosphate de diammonium).

Ce chapitre s'articulera de la manière suivante :

Dans une première partie nous étudierons l'effet de l'introduction de silices non traitées sur la stabilité thermique et le comportement au feu du PBT. Puis nous travaillerons sur l'ignifugation du PBT par l'ajout de silices greffées et imprégnées par le SiP et comparerons les deux techniques de modification utilisées. Nous caractériserons également le comportement du composite PBT contenant la silice modifiée par le pMAPC1 et enfin nous étudierons les propriétés au feu des composites préparés à partir de la silice modifiée par l'acide phosphorique et ses dérivés. Nous comparerons ces différentes voies d'ignifugation entre elles.

I. Influence de l'ajout de silices non traitées sur le comportement au feu du polybutylène téréphtalate

Afin de mieux comprendre les mécanismes d'action de la silice sur les propriétés au feu du polybutylène téréphtalate (PBT), ce paragraphe est consacré à la caractérisation des composites préparés à partir des silices T et Z. La morphologie, la stabilité thermique et le comportement au feu des matériaux sont ici étudiés.

I.1. Caractérisation morphologique

L'étude de l'état de dispersion des charges T et Z au sein de la matrice a été effectuée grâce aux clichés obtenus par microscopie électronique à balayage (MEB) et présentés Figure IV-1.

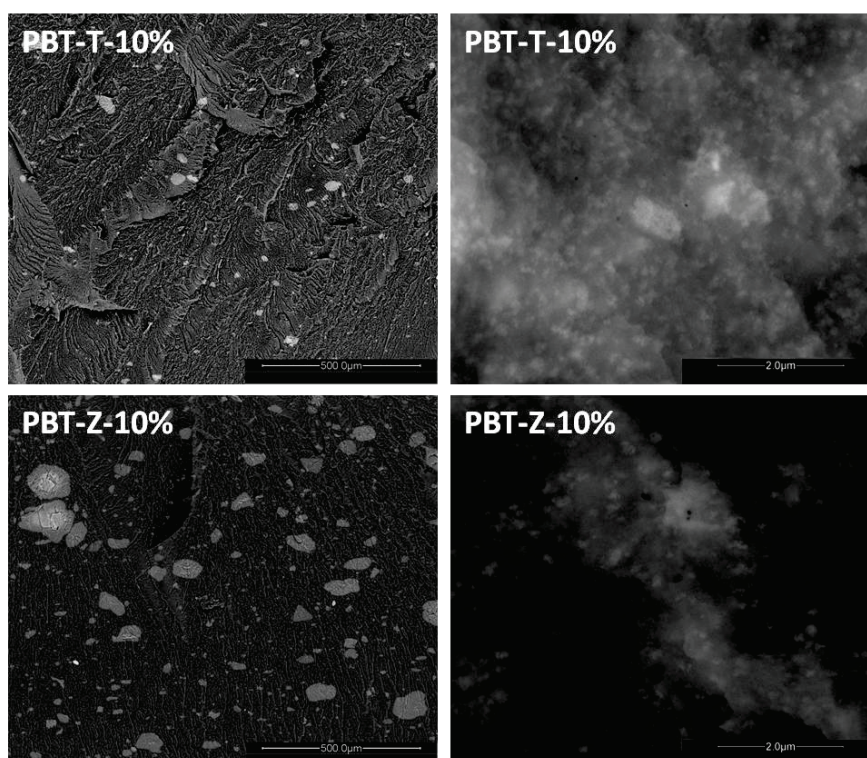


Figure IV- 1 : Clichés MEB en contraste de phases des composites PBT-T-10% et PBT-Z-10%, à faible grossissement à gauche (échelle 500µm) et plus fort grossissement à droite (échelle 2µm).

Ces images permettent de constater, à faible grossissement, que la dispersion des silices T et Z n'est pas homogène, avec la présence d'agglomérats pouvant aller de 5 à 80 µm pour le composite PBT-T-10% et de 5 à 150 µm pour le composite PBT-Z-10%. La taille des objets obtenus lors de la mise en œuvre du PBT-Z-10% montre que les microperles de silice se

sont brisées sous l'effet du cisaillement lors de l'étape d'extrusion. La silice T est mieux dispersée que la silice Z, dans le sens où le nombre d'agglomérats est plus important dans le cas du PBT-Z-10%. Ceci est confirmé pour les observations à des échelles plus fines, puisqu'avec la silice T, nous pouvons observer un plus grand nombre de fines particules. De la même manière que ce que nous avons pu obtenir dans le PP ou que Bartholome *et al.* [1] obtenaient dans le PS, nous pouvons constater à une échelle de 2 μ m, que les silices semblent interagir entre elles, formant une sorte de réseau. Ce réseau semble être plus dense avec la silice T, ce qui est confirmé par l'étude du comportement rhéologique des composites (Figure IV- 2).

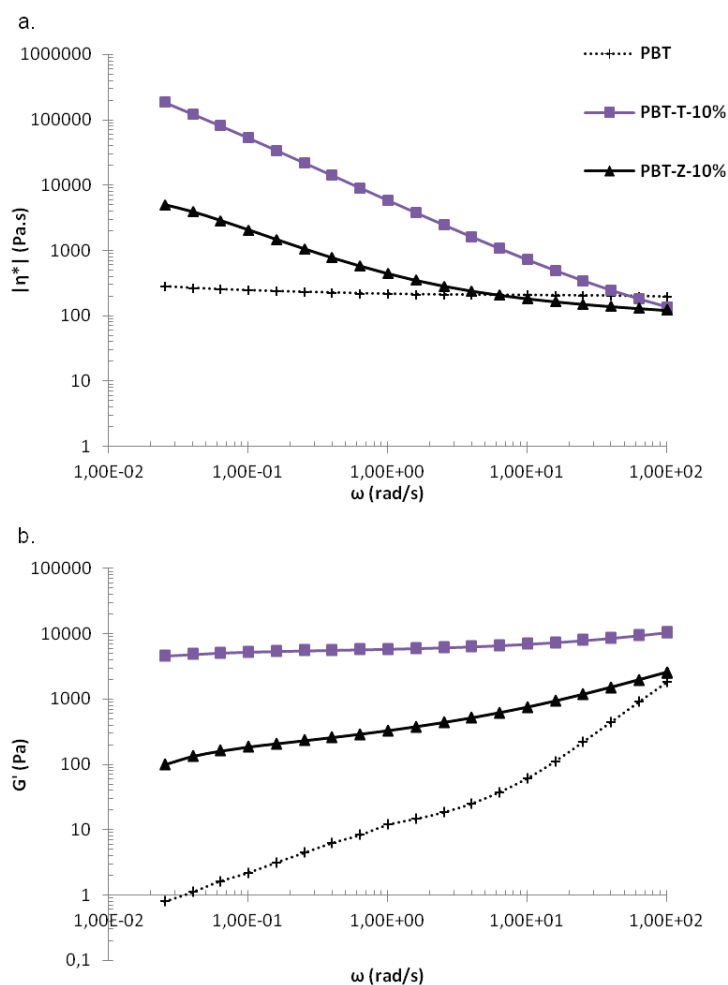


Figure IV- 2 : Variation de la viscosité complexe (a) et du module de conservation (b) du PBT et des composites PBT-T-10% et PBT-Z-10%.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre III, l'étude du comportement rhéologique des matériaux peut en effet donner des indications sur l'état de dispersion des charges au sein de la matrice polymère. La Figure IV- 2 montre que le PBT pur possède un comportement quasiment Newtonien sur toute la gamme de fréquences. Le PBT utilisé est décrit par le fournisseur comme étant lubrifié et de basse viscosité. C'est ce que nous retrouvons au

travers des résultats obtenus. Lorsque 10%*m* de silice T ou Z sont ajoutés à la matrice, le comportement rhéologique du PBT change et passe alors à un comportement non-Newtonien. L'ajout de silice entraîne une importante augmentation de la viscosité et du module de conservation du matériau à basse fréquence. Ce passage de l'état Newtonien à un état non-Newtonien a également été observé avec des nanotubes de carbone [2] ou encore avec l'ajout d'argiles de type montmorillonites modifiées comme le montrent les travaux de Nazare *et al.* [3]. Dans la première étude, Kim *et al.* expliquent que l'incorporation de 0,5%*m* à 1%*m* de nanotubes de carbone favorise le caractère élastique des nanocomposites à base de PBT grâce aux interactions nanotube/nanotube ou polymère/nanotube. Avec 2%*m* de nanotubes de carbone, ce sont les interactions nanotube/nanotube qui prédominent, et le comportement non-newtonien du PBT est alors dû à la présence d'un réseau de charges interconnectées. Nazare *et al.* ont quant à eux montré que l'introduction de 5%*m* d'argiles dans le PBT provoque une forte augmentation de la viscosité à basse fréquence, ce qui est caractéristique d'une structure intercalée/exfoliée. Au vu des études énoncées, le comportement viscoélastique des composites PBT-T-10% et PBT-Z-10%, peut être expliqué non seulement par la structuration des particules sous la forme d'un réseau [1] comme nous avons pu l'observer dans le cas de nos composites PP/silice), mais également par la probable interaction qu'il peut y avoir entre les particules et la matrice PBT.

I.2. Stabilité thermique des composites

L'influence de l'ajout des silices T et Z sur la stabilité thermique du PBT est évaluée grâce aux thermogrammes enregistrés en ATG sous hélium et sous air, respectivement représentés Figure IV- 3 et Figure IV- 4.

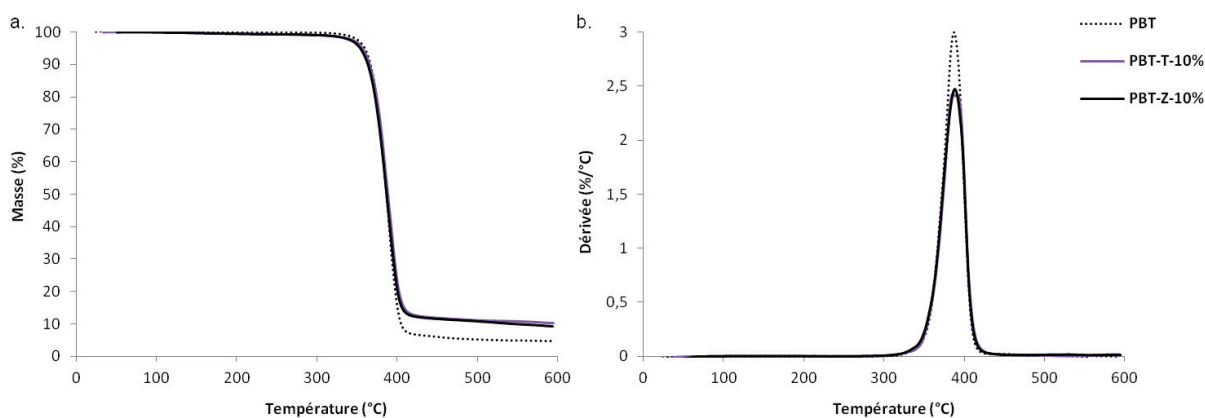


Figure IV- 3 : (a) Comportement thermique sous hélium et (b) dérivées associées, du PBT et des composites PBT-T-10% et PBT-Z-10%.

Comme le montre la Figure IV- 3, sous atmosphère inerte le PBT se dégrade en une étape principale entre 300°C et 450°C, avec la formation d'environ 3,5%_m de résidu. Ceci correspond à ce que nous avons pu observer dans la littérature lors de l'étude bibliographique [4, 5]. L'ajout de silice, quelle qu'elle soit, ne modifie pas la stabilité thermique du PBT sous hélium. Elle permet toutefois de diminuer d'environ 10% la vitesse de perte de masse maximum (Figure IV- 3 b.) tout comme les argiles ou les oxydes métalliques TiO₂ et Al₂O₃ [3, 6], ce qui est dans notre cas dû à un effet de dilution de la matrice organique par l'ajout des charges.

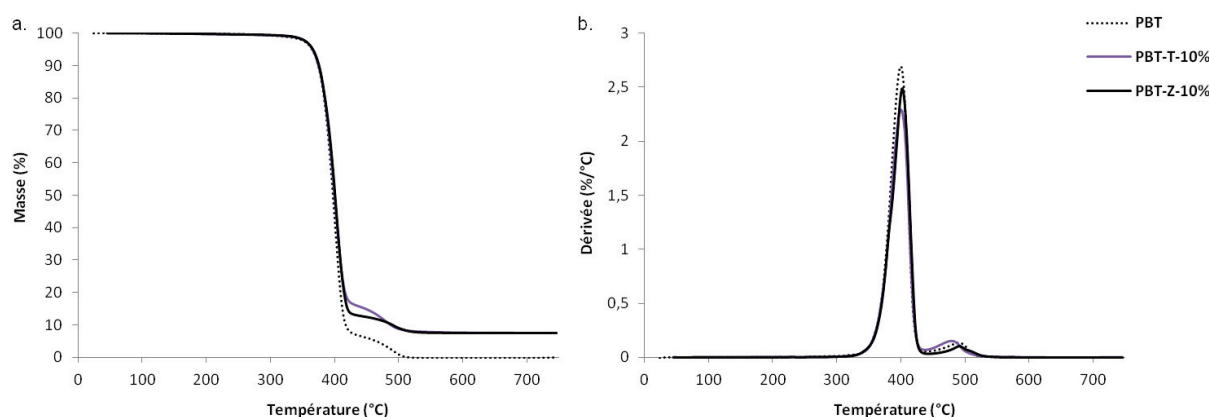


Figure IV- 4 : (a) Comportement thermique sous air et (b) dérivées associées, du PBT et des composites PBT-T-10% et PBT-Z-10%.

Sous atmosphère oxydante (Figure IV- 4), le PBT se décompose de façon complète en deux étapes. La première étape s'effectue, tout comme sous hélium, entre 300°C et 450°C, et correspond donc à la dégradation du PBT. La seconde étape est représentative de la décomposition du résidu formé lors de la dégradation principale [7-9]. L'ajout de silice ne modifie pas non plus la stabilité thermique du PBT sous air. Il semble toutefois que la silice Z ne permette pas de diminuer autant la vitesse de perte de masse maximum que la silice T (Figure IV- 4 b.), puisque nous pouvons observer un écart d'environ 5% entre les deux pics. Cela reste toutefois dans l'incertitude de mesure et est de nouveau attribué aux effets de dilution de la matrice. Il est également à noter que l'allure des courbes suggère que le résidu formé avec la silice Z est légèrement plus stable (mais moins important) que celui formé en présence de silice T, pour lequel une dégradation plus rapide est visible, tout comme dans le cas du PBT vierge, entre 420 et 470°C.

Les températures de dégradation à 5% de perte de masse et au maximum de la vitesse de dégradation sont résumées dans le Tableau IV- 1. Ce tableau donne également les taux de

résidus obtenus sous hélium et sous air, ce dernier étant égal au taux de charges (ici de silices) puisque le PBT se dégrade totalement sous atmosphère oxydante.

Tableau IV- 1 : Températures caractéristiques de la dégradation des composites, taux de résidus obtenus sous hélium et taux de charges obtenus sous air.

	T _{5%} (°C)		T _{max} (°C)		Taux de résidus (%m)	Taux de charges (%m)
	He	Air	He	Air		
PBT	369	365	399	400	3,5	-
PBT-T-10%	366	366	397	400	10,3	7,7
PBT-Z-10%	369	366	400	402	9,7	7,6

Pour tous les matériaux, les taux de résidus obtenus sous atmosphère inerte sont supérieurs aux taux de charges mesurés sous air. Cela montre que le PBT forme un « char » lors de sa thermolyse avec ou sans silice. Cependant, les différences entre taux de résidus et taux de charges pour les composites, montrent que le taux de « char » formé en présence de silice est légèrement plus faible que le PBT vierge, mais reste du même ordre de grandeur (avec un taux de « char » estimé à 2,6%_m pour PBT-T-10% et à 2,1%_m pour PBT-Z-10%, contre 3,5%_m pour PBT). Les taux de silices (correspondants aux taux de charges estimés sous air) réellement introduits lors de l'extrusion sont légèrement plus faibles que le taux visé.

Alors que pour le PP, l'ajout de silice permettait une augmentation de la stabilité thermique, quelle que soit la charge, nous pouvons constater que ce n'est pas le cas pour le PBT. Les résultats obtenus pour le PBT mettent en exergue que sous air ou sous hélium, la dégradation du polymère reste inchangée avec l'ajout de silice. Si, comme dans le PP, la silice permettait de limiter la mobilité des chaînes du polymère, la stabilité thermique du PBT se devrait également d'être améliorée, puisqu'il y est plus probable que la silice interagisse avec le PBT qu'avec le PP. Dans le cas où les hydroxyles de surface des silices permettraient d'adsorber les produits de dégradation, comme nous en avons fait l'hypothèse dans le chapitre III, il est probable que le comportement des composites à base de PP soit différent de celui des composites PBT, puisque les mécanismes de dégradation de ces deux matrices ne sont pas les mêmes. En ce sens il serait donc concevable qu'il puisse y avoir une amélioration de la stabilité thermique du PP par les silices, mais pas pour le PBT. Tout ceci n'est que spéculation et montre que les phénomènes proposés dans la littérature [10-12] pouvant améliorer la stabilité des matériaux (dans notre cas du PP) sont encore mal compris. Au vu des résultats (température de dégradation inchangée, diminution de la vitesse de perte de masse due à un effet de dilution et taux de « char » réduit) la conclusion qui peut être tirée est qu'il est probable que la silice ne modifie pas le mécanisme de dégradation thermique du PBT.

I.3. Comportement au microcalorimètre de combustion

L'étude du comportement au feu du PBT et des composites PBT/silices non traitées a tout d'abord été réalisée par microcalorimétrie de combustion. Les courbes traçant le HRR en fonction de la température (Figure IV- 5) viennent corroborer les résultats obtenus par analyse thermogravimétrique sous atmosphère inerte.

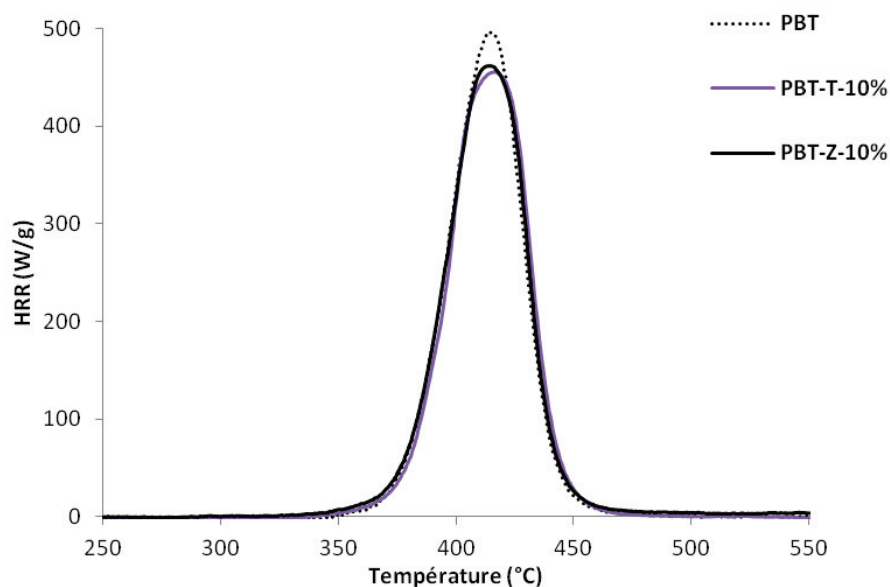


Figure IV- 5 : Comportement au feu au PCFC du PBT et des composites PBT-T-10% et PBT-Z-10%.

Tableau IV- 2 : Grandeurs caractéristiques du comportement au feu du PBT et des composites PBT-T-10% et PBT-Z-10%, obtenues au PCFC.

	pHRR (W/g)	T (°C)	THR (kJ/g)
PBT	518	411	19,6
PBT-T-10%	457	416	18,9
PBT-Z-10%	468	411	19,0

En effet, comme le montre le Tableau IV- 2, l'ajout de charges ne provoque pas de changement des températures de pyrolyse et entraîne une légère diminution du pic de débit calorifique par rapport au PBT pur. Le pHRR baisse alors de 12% avec l'ajout de silice T et de 10% avec l'introduction de silice Z. Les aires sous les courbes sont quasiment identiques, les pics étant légèrement plus larges pour les composites que pour le PBT vierge. Le THR n'est donc réduit que de 4% maximum lorsque le polymère contient la silice T. Aux incertitudes de mesure près, les baisses observées sont principalement dues à des effets de dilution de la matrice organique par l'ajout de charges inorganiques inertes.

I.4. Comportement au cône calorimètre

Les résultats obtenus au PCFC sur les échantillons de quelques milligrammes, sont complétés par les analyses du comportement au feu par cône calorimétrie d'échantillons massifs, afin de pouvoir estimer l'influence des effets physiques (type effets barrières) sur le comportement au feu du PBT. La Figure IV- 6 et le Tableau IV- 3 présentent les résultats obtenus au cône calorimètre.

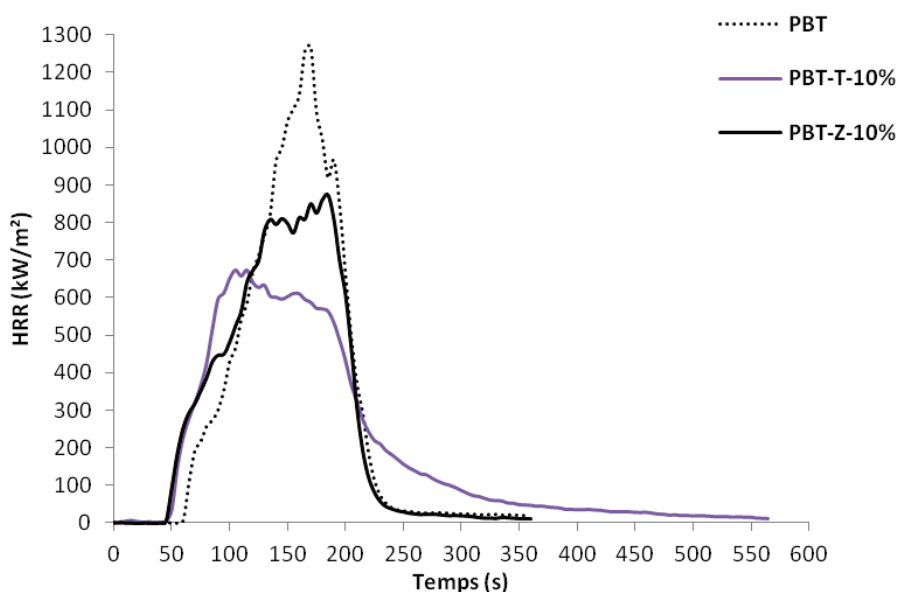


Figure IV- 6 : Comportement au feu au cône calorimètre du PBT et des composites PBT-T-10% et PBT-Z-10%.

Comme le montre l'allure des courbes (Figure IV- 6), l'ajout de silices entraîne un changement de comportement au feu du polybutylène téréphtalate, ce changement est plus notable avec la silice T. En effet, le PBT vierge donne un large pic entre 60 et 250 secondes avec un maximum d'environ 1250 kW/m². L'allure des courbes obtenues pour les composites PBT-T-10% et PBT-Z-10% est sensiblement différente, puisqu'une diminution du temps d'ignition d'environ 20 secondes est observée, ainsi qu'une réduction du débit calorifique. Une baisse de 13 secondes et 20 secondes du TTI a déjà été observée dans le cas de l'ajout d'argiles, type MMT et sépiolite respectivement, au sein du PBT [3]. Dans cette étude, Nazare *et al.* expliquent que cette baisse peut être liée, dans le cas des MMT, à une augmentation de la viscosité du matériau, entraînant une accumulation de la chaleur en surface du matériau. Dans le cas des sépiolites, cela peut être dû à une dégradation catalytique.

Les courbes mettent en évidence que l'ajout de silices T conduit à la plus forte réduction de débit calorifique et à une stabilisation plus prononcée du HRR. En outre, le composite PBT-T-10% brûle plus longtemps, ce qui indique un ralentissement de la vitesse de pyrolyse.

Le Tableau IV- 3 reprend les valeurs caractéristiques de la combustion du PBT et des composites préparés à partir des silices non traitées.

Tableau IV- 3 : Résultats obtenus au cône calorimètre pour les composites PBT-T-10% et PBT-Z-10%.

	TTI (s)	pHRR (kW/m ²)	THR (kJ/g)	Résidu (%m)	EHC (kJ/g)
PBT	60	1250	19,7	2,4	20,2
PBT-T-10%	42	665	18,3	9,5	20,2
PBT-Z-10%	42	911	17,6	10,1	19,6

Avec l'ajout de moins de 10%m de charges, la diminution du pHRR est de 47% avec la silice T contre 27% avec la silice Z. Cette baisse est supérieure à celle attendue pour de tels taux de charges si on considère que la silice n'améliore le comportement au feu du polymère que par un effet de dilution. Ceci est illustré par la Figure IV- 7. Ici, de la même manière que pour le PP, la loi des mélanges (pHRR_{PBT} versus taux de matrice) est appliquée. L'application de cette loi est discutable puisque le pHRR mesuré au cône calorimètre est une valeur dynamique, toutefois cela permet de déterminer une tendance générale.

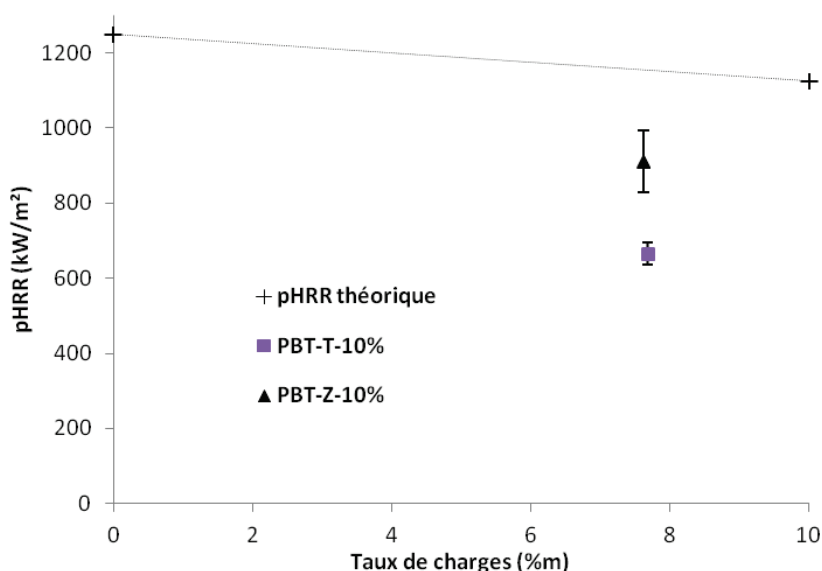


Figure IV- 7 : Comparaison entre pHRR « théorique » pour 10%m de charges et pHRR réel des composites PBT-T-10% et PBT-Z-10%.

Comme le montre le Tableau IV- 3, alors que l'énergie de combustion (EHC) ne varie quasiment pas avec l'ajout de silices (quasiment constante à 20 kJ/g), l'énergie libérée (THR) diminue d'environ 10%. Ces résultats indiquent que les silices agissent par voie

physique en phase condensée, sans promouvoir le charbonnement du PBT, puisque si c'était le cas, le THR diminuerait davantage.

En ce qui concerne les taux de résidus obtenus au cône, le Tableau IV- 3 permet de constater qu'ils sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus en ATG sous hélium. Le PBT forme donc un char stable lors de l'essai au cône calorimètre (dont les conditions correspondent à une pyrolyse anaérobie). Ceci est confirmé par le Tableau IV- 4, dans lequel apparaissent les pourcentages massiques de carbone contenus dans les résidus de combustion du PBT, du PBT-T-10% et du PBT-Z-10%. Il est toutefois à noter que la quantité totale de carbone $C^*_{\text{résidu}}$ contenue dans le résidu de PBT est du même ordre de grandeur que celle contenue dans les résidus des composites. L'ajout des silices T et Z ne favorise donc pas la formation d'un char.

Tableau IV- 4 : Compositions massiques (%m) en éléments C et Si détectés par analyse élémentaire des résidus au cône du PBT et des composites PBT/silices non traitées.

	C	Si	$C^*_{\text{résidu}}$
PBT	19,6		0,47
PBT-T-10%	4,5	39,3	0,42
PBT-Z-10%	5,8	39,3	0,59

*quantité de carbone (%m) contenue dans le résidu : $C^*_{\text{résidu}} = \text{taux de carbone dans le résidu} \times \text{taux de résidu au cône}$

La Figure IV- 8 présente les clichés des résidus obtenus après combustion du PBT et des composites PBT/silices non traitées. La couleur légèrement grise de tous les résidus confirme une fois de plus la formation d'un faible taux de char lors de la dégradation des matériaux, mais celui-ci semble s'être dégradé. Plus particulièrement, alors que le résidu obtenu pour le PBT se présente sous la forme d'un réseau filamenteux poreux, les résidus des composites génèrent une structure compacte, principalement constituée de silice. Il est à noter que le résidu formé avec la silice T recouvre toute la surface de l'échantillon, ce qui n'est pas le cas avec la silice Z. Cela est probablement dû à la différence de dispersion que nous avons pu observer Figure IV- 1, la silice T formant un réseau de particules plus étendu que la silice Z, ce qui peut également expliquer les différences de performances entre PBT-T-10% et PBT-Z-10% en terme de pHRR obtenu au cône calorimètre. Les structures observées sont très différentes de celles formées lors de la dégradation des composites PP/silices non traitées. Nous rappelons que pour ces derniers, les silices T et Z s'organisaient sous la forme d'îlots de charges peu compactes. Ici la consolidation de la couche de charges s'effectue probablement lors de la pyrolyse du PBT, grâce au charbonnement de la matrice au cours de l'essai, ce qui entraîne cette structure compacte. Il est à noter que le char se thermo-oxyde en fin d'essai, d'où l'apparence relativement blanche

des résidus présentés. Ce point sur la thermo-oxydation des résidus en fin d'essai sera discuté en fin de chapitre.

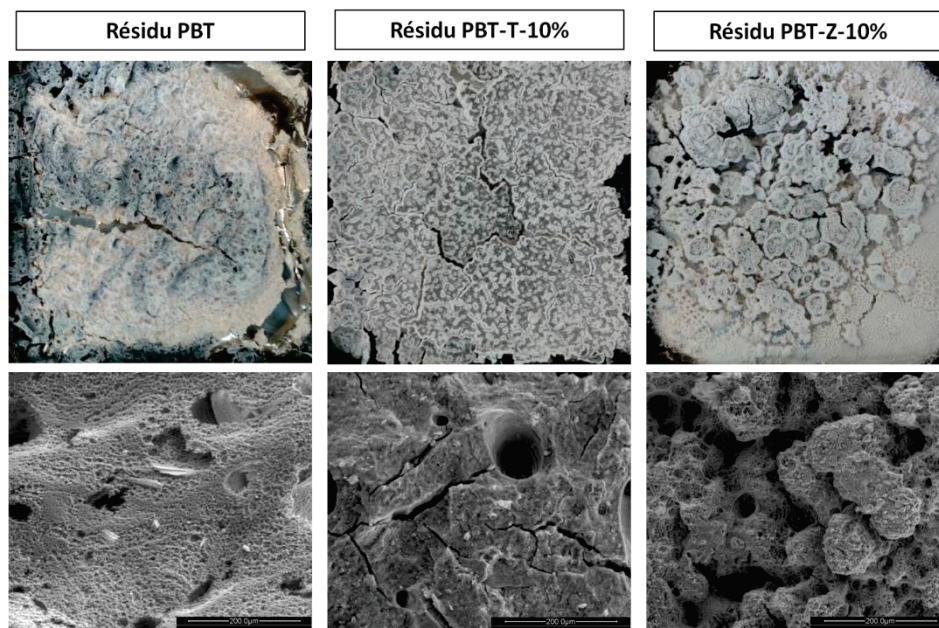


Figure IV- 8 : Clichés photographiques (en haut) et MEB (en bas) des résidus obtenus après combustion au cône calorimètre des matériaux PBT, PBT-T-10% et PBT-Z-10%.

I.5. Mode d'action des silices sur les propriétés au feu du polymère

Tout comme dans le cas du PP, les résultats obtenus pour les composites PBT-T-10% et PBT-Z-10%, ainsi que la structure des résidus, laissent à penser que les charges améliorent le comportement au feu par une action physique en phase condensée. Ce mode d'action a en effet été mis en évidence à l'aide du graphique R1/R2 représenté dans la Figure IV- 9.

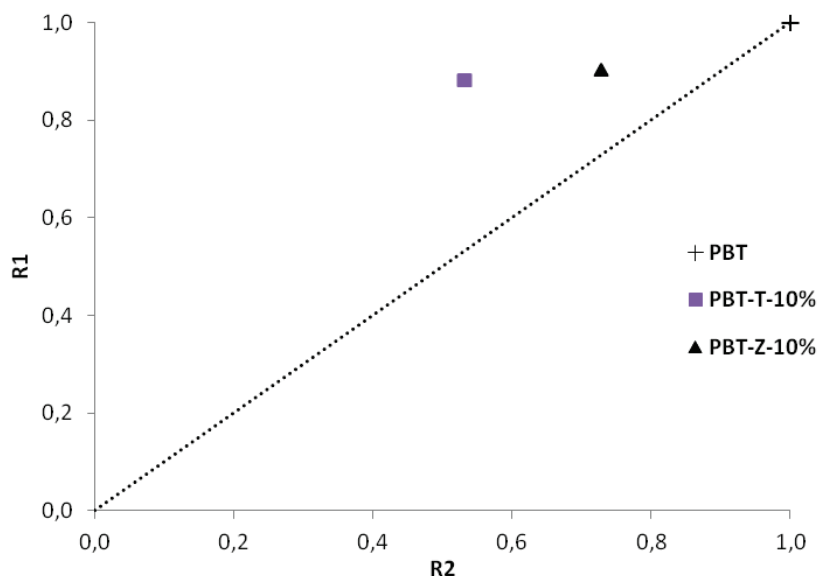


Figure IV- 9 : Graphique R1/R2 des composites PBT-T-10% et PBT-Z-10%.

Cette représentation des effets physiques montre que, de manière générale, l'ajout de silice engendre un effet barrière puisque R1 est supérieur à R2 aussi bien pour PBT-T-10% que pour PBT-Z-10%. Notons que l'effet barrière est plus prononcé avec la silice T.

I.6. Conclusion

D'après les conclusions que nous avons tirées sur le lien entre comportement rhéologique et comportement au feu des composites PP, la variation du pHRR des matériaux PBT/silice pourrait également être expliquée par une augmentation de la viscosité. Malgré un taux de charges identique de silice T et Z dans la matrice polymère, la viscosité à basse fréquence engendrée par la silice T est supérieure à celle entraînée par la silice Z ($|\eta^*|_{(PBT-T-10\%)} = 1,9 \times 10^5 \text{ Pa.s}$ et $|\eta^*|_{(PBT-Z-10\%)} = 5,0 \times 10^3 \text{ Pa.s}$). La dispersion des charges au sein du matériau, en modifiant la viscosité du composite, peut donc expliquer les différences obtenues en termes de comportement au feu et d'effet barrière entre les composites PBT-T-10% et PBT-Z-10%. La viscosité joue probablement deux rôles dans l'amélioration des propriétés au feu des composites (ce que nous appelons par la suite effet « barrière rhéologique »). Elle peut, dans un premier temps, favoriser la formation de la couche protectrice grâce à une accumulation de silice en surface des échantillons lors de la combustion [11, 13]. Elle peut, en outre, ralentir les transferts de gaz vers la flamme, comme le proposent Nazare *et al.* [3] dans leur étude du comportement au feu des composites PBT/argiles.

Cet effet « barrière rhéologique » induite, ainsi que la cohésion des silices provoquée par le charbonnement inhérent au PBT, sont donc probablement les raisons de l'amélioration du comportement au feu des composites PBT/silices non traitées, et des différences observées entre PBT-T-10% et PBT-Z-10%. Il est toutefois à noter que l'amélioration du comportement au feu, par ajout de silice Z, était plus flagrante dans le cas du PP que dans le cas du PBT (avec dans le premier cas une diminution du pHRR mesuré par cône calorimétrie de 50%, contre 27% dans le PBT). Avec l'ajout de silice T, l'amélioration du comportement au feu semble être équivalente pour les deux matrices (avec une diminution du pHRR d'environ 50% dans les deux cas). Le type de charges semble donc avoir plus d'impact sur le comportement au feu du PBT que sur le comportement du PP, ce qui peut être expliqué par les différents états de dispersion de ces charges au sein des deux matrices.

II. Influence de l'ajout de silices modifiées par des phosphonates sur le comportement au feu du polybutylène téréphtalate

Bien que la silice T se soit révélée plus performante que la silice Z pour l'ignifugation du PBT, nous avons choisi de travailler, dans la suite, avec la silice Z uniquement, car celle-ci est plus facile à mettre en œuvre et à modifier, comme nous l'avons expliqué dans le chapitre II.

II.1. Comportement des composites PBT/silices traitées SiP : effet du type de modification (greffage vs imprégnation)

De la même manière que pour le PP, nous avons, dans un premier temps, étudié l'influence sur le comportement au feu du traitement de la silice Z par l'alcoxysilane phosphoré, SiP, afin de voir si celui-ci peut se montrer plus efficace dans le PBT, matrice qui charbonne et qui contient de l'oxygène. Ce paragraphe est donc consacré à la caractérisation, en termes de morphologie et de propriétés au feu, des composites PBT préparés à partir de 10%*m* de silice Z greffée (ZgSiP contenant environ 1,4%*m* de phosphore) ou imprégnée (ZiSiP contenant environ 5,1%*m* de phosphore) par le SiP.

II.1.1. Composition des composites et influence de la présence de SiP sur la stabilité thermique du PBT

Dans le Tableau IV- 5 nous pouvons voir que les taux de charges (qui correspondent aux taux de résidus obtenus après dégradation sous atmosphère oxydante) réellement introduits

sont plus faibles que ceux visés. La composition des composites, déterminée par analyse élémentaire, montre en outre que le taux de phosphore réellement introduit dans les matériaux est faible (inférieur à 0,3%*m*) mais de l'ordre de grandeur de ce qui était attendu. Il y a par ailleurs plus de trois fois plus de phosphore dans le mélange PBT-ZiSiP-10% que dans le mélange PBT-ZgSiP-10%. Le rapport P/Si calculé dans le cas du PBT contenant la silice imprégnée SiP est toutefois 25% plus faible que la valeur théorique P/Si*. Lors de la mise en œuvre de ce matériau, un dégagement gazeux avait pu être observé en sortie de filière. Ces résultats suggèrent donc qu'une partie de l'alcoxysilane phosphoré non lié à la charge, s'est probablement évaporée lors de l'extrusion du composite PBT-ZiSiP-10%.

Tableau IV- 5 : Taux de résidus (sous He) et taux de charges (sous air) obtenus en ATG et composition massique (%*m*) en éléments C, Si et P détectés par analyse élémentaire, des composites PBT/silices modifiées SiP en comparaison avec le PBT et PBT-Z-10%.

	Taux de résidus (% <i>m</i>)	Taux de charges (% <i>m</i>)	C	Si	P	P/Si	P/Si*
PBT	3,5		65,5	-	-	-	-
PBT-Z-10%	9,7	7,6	59,8	3,19	-	-	-
PBT-ZgSiP-10%	6,5	5,1	61,9	2,00	0,088	0,044	0,036
PBT-ZiSiP-10%	7,5	5,8	61,0	2,34	0,29	0,12	0,16

*d'après les résultats d'AE obtenus dans le chapitre II, Tableau II- 6.

L'influence de la modification de la silice Z par le SiP sur la stabilité thermique des composites est estimée à l'aide des thermogrammes enregistrés sous hélium (Figure IV- 10) et sous air (Figure IV- 11).

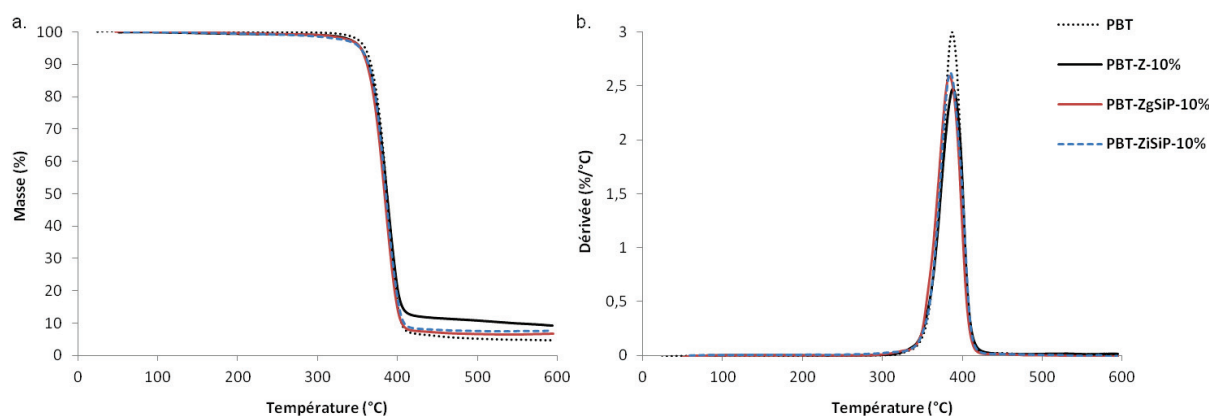


Figure IV- 10 : (a) Comportement thermique sous hélium et (b) dérivées associées, des composites PBT/silices modifiées SiP, ainsi que du PBT et du composite PBT-Z-10%.

De même que l'ajout de silices non traitées, la modification par le SiP de la silice Z n'a pas d'influence sur la stabilité thermique du PBT sous atmosphère inerte. La température au maximum de vitesse de perte de masse est d'environ 400°C pour le PBT-ZgSiP-10% et de 395°C pour le composite préparé à partir de la silice imprégnée par le SiP, ce qui correspond au Tmax du PBT, aux incertitudes de mesures près. La Figure IV- 10 b. montre toutefois que

les pics de vitesse de perte de masse (pDTG) des composites contenant les silices modifiées par le SiP sont plus élevés d'environ 6% que celui obtenu pour PBT-Z-10%. Nous estimons néanmoins que cet écart est probablement dû au fait qu'il y a légèrement plus de charges dans le PBT-Z-10% (environ 2%*m*) et n'est pas significatif car il est dans le domaine des incertitudes de mesures. Pour la suite de la discussion des résultats, nous ne présenterons plus les courbes dérivées puisque l'introduction de charges, quelles qu'elles soient, engendre une diminution quasiment équivalente du pDTG, due à des effets de dilution de la matrice polymère.

Les mêmes conclusions peuvent être tirées pour le comportement thermique des composites sous air, dans le sens où la modification de la silice Z, que ce soit par greffage ou par imprégnation, n'a pas d'impact sur les températures de dégradation des matériaux, ni sur le pDGT. En revanche, le traitement de la charge par le SiP semble avoir une influence sur la stabilité du char formé lors de l'étape principale de dégradation. En effet, cette décomposition est décalée respectivement d'environ 20 et 35°C pour les composites PBT-ZgSiP-10% et PBT-ZiSiP-10% par rapport au PBT et au PBT-Z-10%, dont la température de dégradation du résidu est estimée à 490°C. En outre, comme le présente la Figure IV- 11 a., et le Tableau IV- 5, le char formé lors de la dégradation du PBT et du PBT-Z-10%, est légèrement plus important que dans le cas de l'ajout de silices modifiées par le SiP (avec un taux de char estimé à environ 2,1%*m* dans le cas du PBT-Z-10%, contre 1,4%*m* et 1,7%*m* pour PBT-ZgSiP-10% et PBT-ZiSiP-10%, respectivement). Le char obtenu pour les composites contenant les silices modifiées par le SiP semble donc être légèrement moins important mais un peu plus stable que pour le PBT ou le PBT-Z-10%, mais ces résultats sont cependant dans le domaine des incertitudes de mesures.

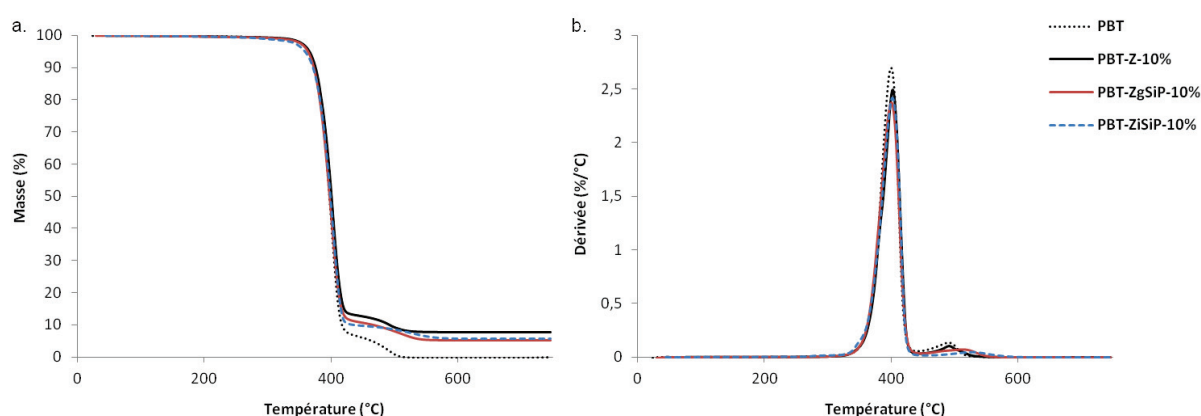


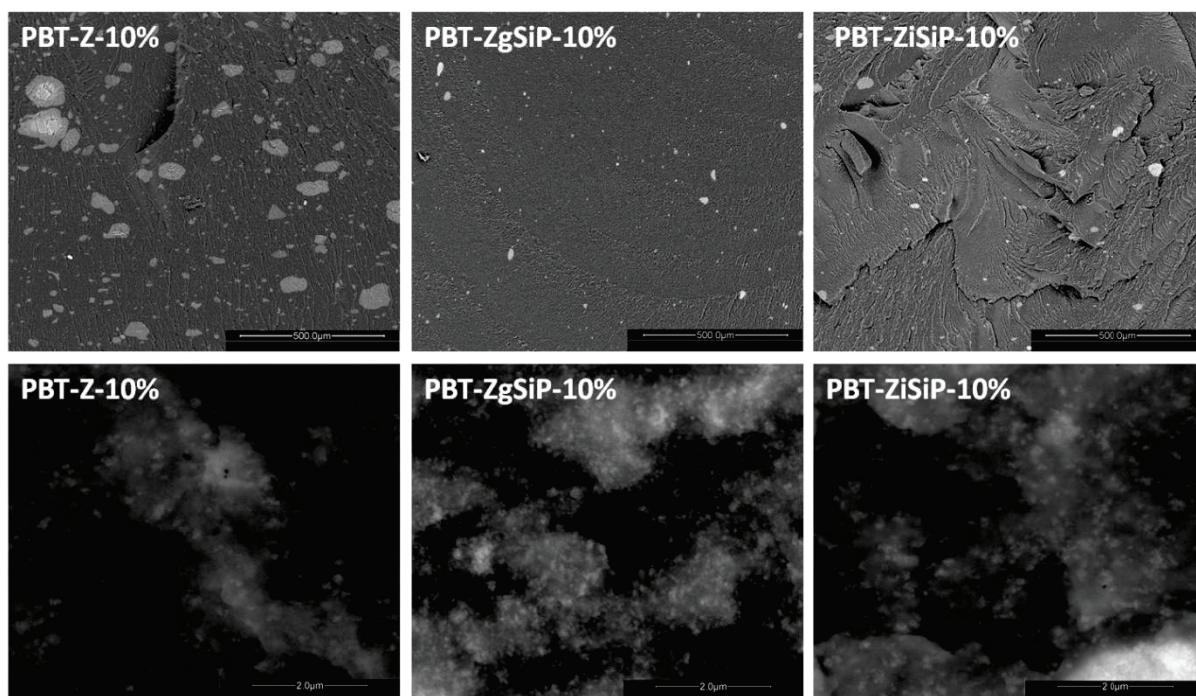
Figure IV- 11 : (a) Comportement thermique sous air et (b) dérivées associées, des composites PBT/silices modifiées SiP, ainsi que du PBT et du composite PBT-Z-10%.

Ces profils de températures obtenues en ATG sous air, suggèrent que s'il y a une évolution sur le temps d'ignition des composites contenant les charges modifiées par le SiP, cela ne sera pas dû à une modification de la stabilité thermique du PBT.

II.1.2. Etat de dispersion des charges modifiées

Les clichés des composites PBT/silices traitées SiP réalisés en microscopie électronique à balayage par contraste de phase (Figure IV- 12) sont comparés à ceux du PBT-Z-10%.

Ces images montrent que le traitement de la silice Z par le SiP génère une modification de la dispersion de la charge, qu'elle soit greffée ou imprégnée par l'alcoxysilane. En effet, à faible grossissement, la taille et le nombre d'agglomérats diminuent par rapport à ce qui a été observé avec la silice Z non traitée. A une échelle plus fine, alors que la modification via greffage de SiP semble provoquer la formation d'un réseau dense de particules submicroniques, les silices ZiSiP sont vraisemblablement mieux dispersées, dans le sens où la distance entre les particules augmente. Le taux de charges réel étant d'environ 5%_m pour les deux composites PBT-ZgSiP-10% et PBT-ZiSiP-10%, ces différences pourraient être liées au fait qu'une augmentation de la concentration en alcoxysilane présent sur la charge (en analyse élémentaire d'après le chapitre II, environ 11%_m de SiP dans ZgSiP, contre environ 54%_m dans ZiSiP) entraîne une diminution des interactions particules/particules dans le PBT.



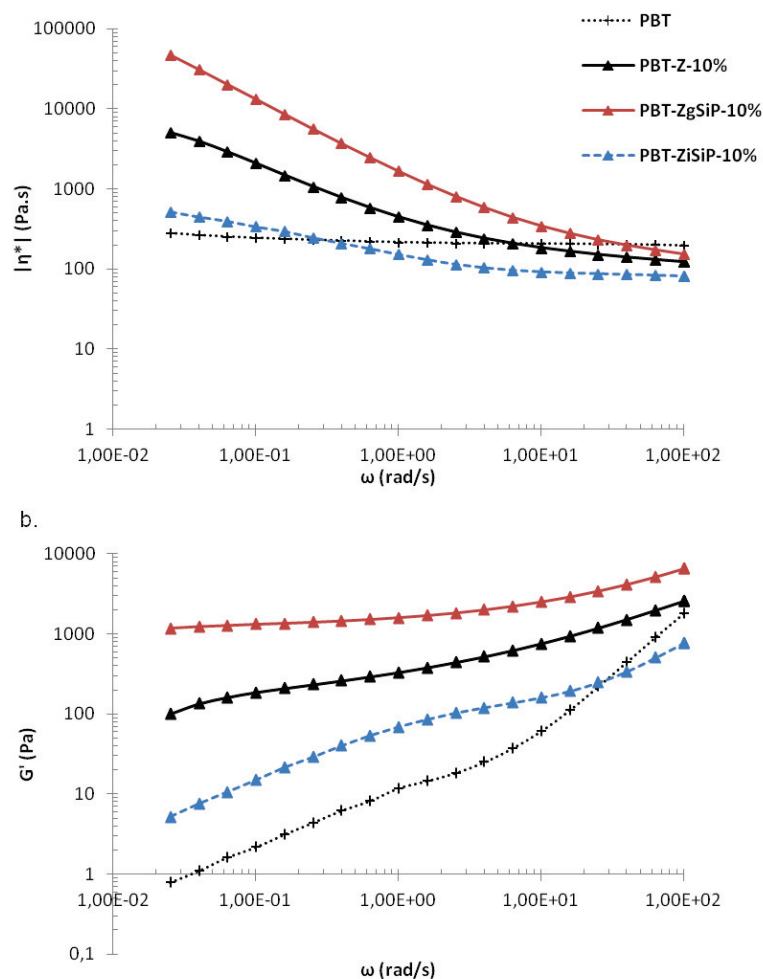


Figure IV- 13 : Variation de la viscosité complexe (a) et du module de conservation (b) des composites PBT/silices modifiées par le SiP, comparé au PBT et au PBT-Z-10%.

Ces clichés MEB sont en accord avec l'étude du comportement rhéologique des matériaux Figure IV- 13, puisque, comme nous pouvions nous y attendre, la viscosité du composite PBT-ZiSiP-10% est plus faible que celle du PBT-ZgSiP-10%. A basse fréquence, une différence d'environ deux décades est en effet observée entre ces deux composites. Ceci est également valable pour le module de conservation G' . D'après ces courbes, le comportement viscoélastique de la silice Z non traitée se situe entre celui de PBT-ZgSiP-10% et celui de PBT-ZiSiP-10%. Ceci s'explique par les différentes échelles de dispersion que l'on trouve dans de tels composites. En effet, avec la présence d'agglomérats (dans le cas du PBT-Z-10%), la viscosité est plus faible que lorsque les silices sont présentes sous forme d'agrégats. Néanmoins, si ces agrégats laissent place, à une plus fine échelle, à des particules élémentaires indépendantes les unes des autres, alors la viscosité diminue de nouveau. Ceci est schématisé sur la Figure IV- 14.

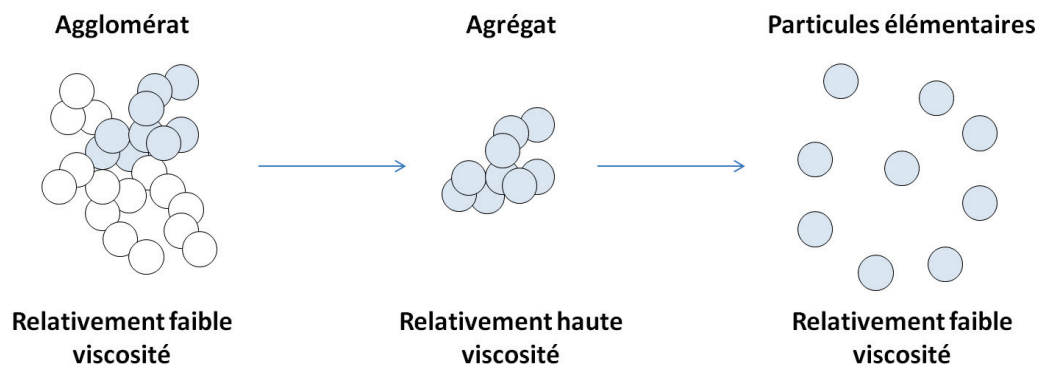


Figure IV- 14 : Schématisation de l'effet de la dispersion de la silice sur la viscosité des matériaux.

Ces résultats sont différents de ce que nous avons pu observer dans le PP, puisque l'ajout de silices modifiées SiP provoquait dans tous les cas une diminution de la viscosité et du module de conservation par rapport au composite PP contenant la silice Z non traitée. Alors que, dans le cas du PP, la modification de charges par le SiP semblait réduire les interactions particules/particules, le comportement dans le PBT est très différent et il est difficile d'estimer les causes de ces états de dispersion. En effet, la polarité de la matrice ainsi que les interactions susceptibles de se produire non seulement entre la silice et le PBT, mais également entre le SiP contenu dans ZiSiP et le polyester sont probablement à l'origine de ces états de dispersion et changements de viscosité.

II.1.3. Influence sur le comportement au feu

La Figure IV- 15 et le Tableau IV- 6 présentent les courbes et grandeurs caractéristiques (moyennées sur deux échantillons) du comportement au feu des composites étudiés par microcalorimétrie de combustion. Les résultats obtenus sont tout à fait comparables à ceux obtenus par analyse thermogravimétrique sous hélium, aussi bien en termes de température de dégradation que de réduction de pHRR. Les différences observées concernant le pHRR sont dans l'incertitude de mesure. L'énergie libérée lors de la combustion des gaz produits par la pyrolyse du PBT (THR) est quant à elle quasiment fixe à $19,3 \pm 0,3$ kJ/g, ce qui est conforme à l'énergie de combustion complète du PBT.

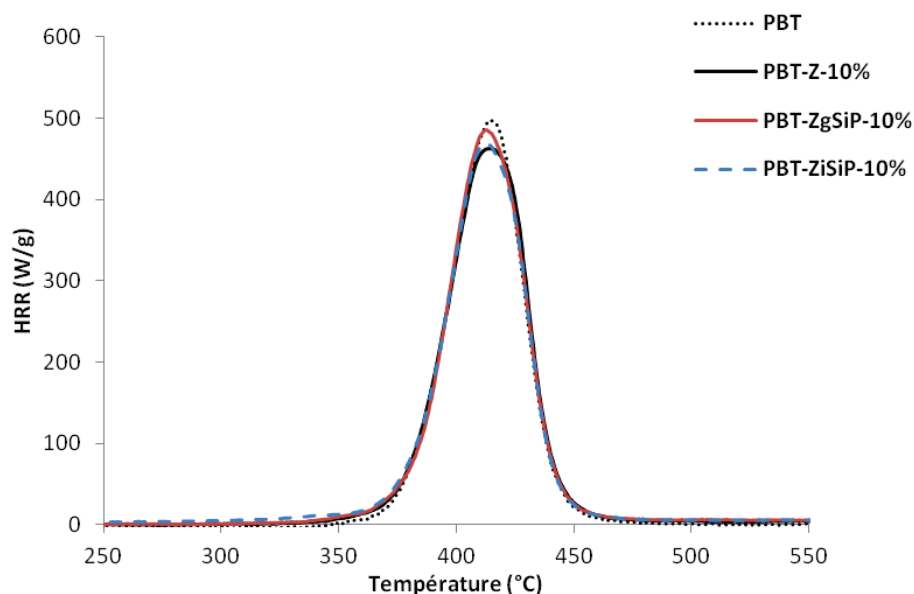


Figure IV- 15 : Analyse par PCFC des composites PBT/silices Z modifiées par le SiP, ainsi que du PBT et du composite PBT-Z-10%.

Tableau IV- 6 : Grandeurs caractéristiques des composites PBT/silices modifiées par le SiP, obtenues au PCFC et comparées au PBT et PBT-Z-10%.

	pHRR (W/g)	T (°C)	THR (kJ/g)
PBT	518	411	19,6
PBT-Z-10%	468	411	19,0
PBT-ZgSiP-10%	508	412	19,6
PBT-ZiSiP-10%	468	409	19,3

Les tests réalisés sur des échantillons plus massifs (Figure IV- 16 et Tableau IV- 7) montrent que la modification de la silice par le SiP, aussi bien par greffage que par imprégnation, entraîne un changement du comportement au feu des matériaux au cône calorimètre. En effet, non seulement l'allure des courbes obtenues lors de la combustion du PBT-ZgSiP-10% et PBT-ZiSiP-10% est différente de celle du PBT-Z-10%, mais le pHRR semble également diminuer de plus de 200 kW/m². La forme des courbes obtenues avec l'ajout de silices Z modifiées par le SiP, révèle qu'après ignition, le HRR augmente plus rapidement que dans le cas du PBT seul et du PBT-Z-10% [14]. La combustion est ensuite stabilisée par l'ajout des charges ZgSiP et ZiSiP, avec toutefois une augmentation du HRR au cours du temps, suggérant que la couche formée (organominérale) est peu protectrice et finit vraisemblablement par se fissurer au cours de l'essai. Cette stabilisation de la combustion entraîne le ralentissement de la dégradation des composites PBT-ZgSiP-10% et PBT-ZiSiP-10% par rapport au PBT et au PBT-Z-10%. La combustion des composites contenant les silices ZgSiP et ZiSiP dure donc plus longtemps.

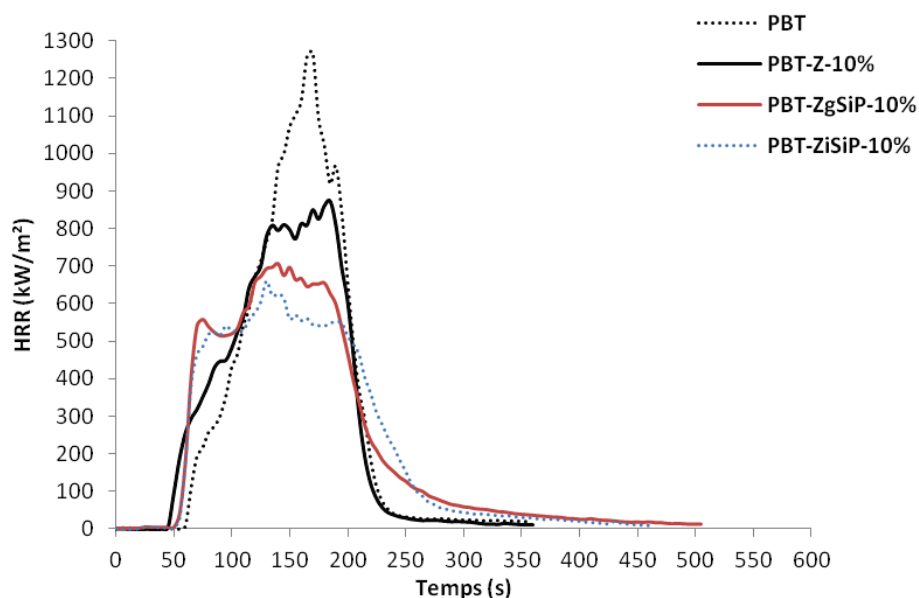


Figure IV- 16 : Comportement au cône calorimètre des composites PBT/silices Z modifiées par le SiP, ainsi que du PBT et du composite PBT-Z-10%.

Tableau IV- 7 : Résultats obtenus au cône calorimètre pour les composites PBT/silices Z modifiées par le SiP.

	TTI (s)	pHRR (kW/m²)	THR (kJ/g)	Résidu (%m)	Taux de char (%m)	EHC (kJ/g)
PBT	60	1250	19,7	2,4	2,4	20,2
PBT-Z-10%	42	911	17,6	10,1	2,5	19,6
PBT-ZgSiP-10%	46	697	18,7	7,0	1,9	20,1
PBT-ZiSiP-10%	48	663	17,7	7,8	2,0	19,2

Comme nous l'avons présenté précédemment, le pic de débit calorifique (pHRR) est plus faible lorsque les charges incorporées à la matrice sont traitées par le SiP. Le Tableau IV- 7 présente les grandeurs caractéristiques du comportement au feu évalué par cône calorimétrie. Nous pouvons alors constater que les pHRR des composites PBT/silices modifiées SiP sont sensiblement les mêmes, aux incertitudes de mesures près. La Figure IV- 17 illustre le fait que la diminution du pic de HRR n'est pas un simple effet du taux de charges introduit au sein du polymère puisqu'à taux de silice plus élevé, le PBT-Z-10% se révèle moins performant.

Les temps d'ignition (Tableau IV- 7) sont quant à eux influencés par le traitement des charges. En effet, avec la silice non modifiée, le TTI diminue de 20s environ. Avec les silices ZgSiP et ZiSiP, celui-ci réaugmente de quelques secondes. Ceci ne peut pas être mis en corrélation avec les résultats obtenus en ATG sous atmosphère oxydante, puisque comme nous l'avons vu précédemment, ceux-ci n'indiquaient pas de modification de stabilité thermique. Il est probable que cela soit dû à une différence de bullage au moment de l'ignition des matériaux (Annexe 4).

Malgré un changement évident du comportement au feu du PBT avec l'ajout de silices Z traitées par le SiP, l'EHC est, comme dans le cas des silices non traitées, fixe à 20 kJ/g et le THR ne diminue que d'une dizaine de pourcent maximum. Encore une fois, cela signifie que s'il y a eu action du phosphore, celui-ci doit plutôt avoir agi en phase condensée, sans cependant promouvoir de charbonnement.

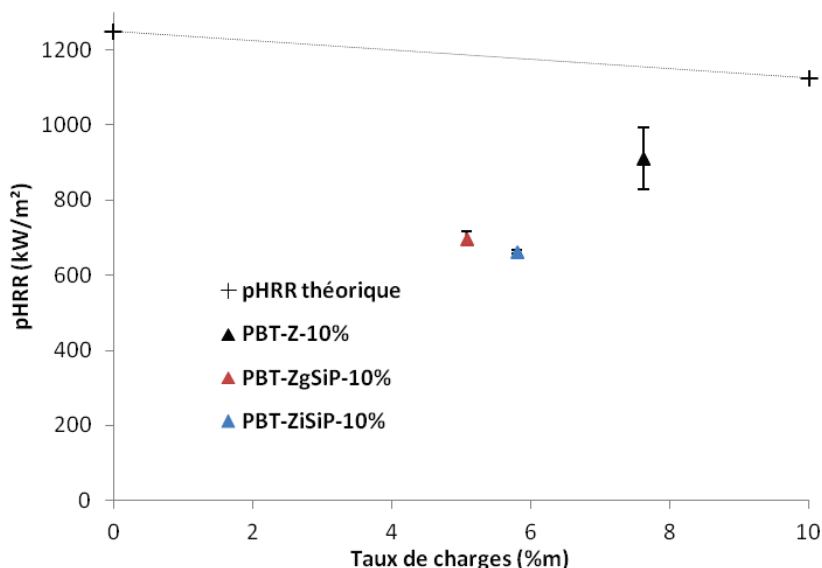


Figure IV- 17 : Comparaison entre pHRR « théorique » pour 10% de charges et pHRR réel des composites PBT/silices Z modifiées SiP.

Les taux de résidus obtenus après essai au cône calorimètre sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus par ATG sous hélium, et sont supérieurs aux taux de charges (mesurés en ATG sous air) réellement introduits dans le matériau. Grâce à ces valeurs nous pouvons estimer le taux de char contenu dans chaque résidu en soustrayant au taux de résidu obtenu au cône, le taux de charges mesuré par ATG sous air. Comme le présente le Tableau IV- 7, il n'y a pas eu de promotion du char lors de la combustion des composites PBT-ZgSiP-10% et PBT-ZiSiP-10%, puisque le charbonnement (constant à environ 2% pour toutes les formulations) provient probablement uniquement du PBT lui-même. Le Tableau IV- 8 montre cependant qu'avec l'ajout de silices modifiées par le SiP, il y a diminution de la quantité totale de carbone $C^*_{\text{résidu}}$ contenu dans les résidus, en comparaison avec le PBT et PBT-Z-10%. Cette diminution est plus significative avec l'ajout de silice imprégnée SiP : il y a en effet 2,5 fois plus de carbone dans le char du PBT vierge que dans celui obtenu pour ce composite. Il semble donc que la modification des silices par le SiP provoque un léger changement du mécanisme de dégradation du PBT en inhibant partiellement la formation du char. Nous discutons cependant ici de quantités très faibles et de différences probablement dues à des incertitudes de mesures. Il est donc encore une fois

difficile de tirer des conclusions. La tendance en présence de l'alcoxysilane est toutefois que la majeure partie du phosphore agit en phase condensée, avec un rapport $f_{P_{cond}}$ (1) d'environ 1 pour chaque formulation contenant le SiP, aux incertitudes de mesures près. Ceci confirme les observations faites sur les valeurs de l'EHC et donc l'absence d'activité en phase gazeuse. Cela montre également qu'il y a probablement une action du SiP dans le PBT en phase condensée, contrairement à silice ZiSiP (chapitre II) et au PP-ZiSiP-10% (chapitre III), pour lesquels l'analyse des résidus, respectivement d'ATG et de cône calorimétrie, montrait que la majeure partie du SiP s'était évaporée en phase gazeuse.

$$f_{P_{cond}} = \frac{\text{Taux de phosphore dans le résidu} \times \text{Taux de résidu}}{\text{Taux de phosphore initial}} = \frac{P^*_{\text{résidu}}}{P_{\text{composite}}} \quad (1)$$

Tableau IV- 8 : Compositions massiques (%m) en éléments C, Si et P détectés par analyse élémentaire des résidus au cône du PBT, PBT-Z-10% et des composites PBT/silices modifiées par le SiP.

	C	Si	P	C* _{résidu}	P* _{résidu}	f _{Pcond}
PBT	19,6			0,47		
PBT-Z-10%	5,8	39,3		0,58		
PBT-ZgSiP-10%	4,5	36,7	1,56	0,32	0,11	1,24
PBT-ZiSiP-10%	2,6	36,5	3,16	0,20	0,25	0,85

*quantité de l'élément C ou P (%m) contenue dans le résidu : C*_{résidu} ou P*_{résidu} = taux de C ou P dans le résidu x taux de résidu au cône

Les clichés des résidus après essai au cône (Figure IV- 18) montrent effectivement (d'après leur couleur grise) la présence de carbone après combustion des composites PBT-ZgSiP-10% et PBT-ZiSiP-10%. Les images illustrent par ailleurs que la modification de la silice par le SiP a favorisé la formation d'une couche de charges recouvrant toute la surface de l'échantillon. Les craquelures visibles sur les clichés photographiques viennent confirmer l'allure des courbes obtenues au cône calorimètre. Le type de modification ne semble pas avoir d'influence sur l'aspect du résidu. Cette structuration de la couche est probablement à l'origine de l'amélioration du comportement au feu des composites, via une amélioration des effets barrières. A une échelle microscopique, les résidus PBT-ZgSiP-10% et PBT-ZiSiP-10% présentent le même type de structure que ceux contenant la silice Z non traitée, c'est-à-dire une structure compacte.

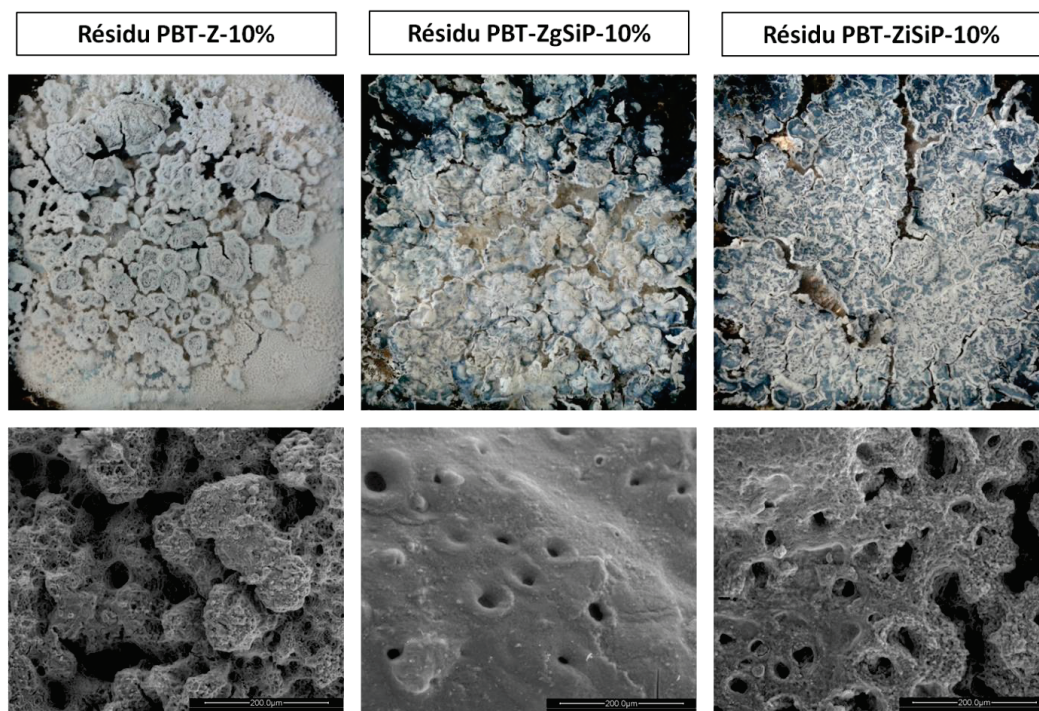


Figure IV- 18 : Clichés photographiques (en haut) et MEB (en bas) des résidus obtenus après combustion au cône calorimètre des matériaux PBT-Z-10%, PBT-ZgSiP-10% et PBT-ZiSiP-10%.

Le mode d'action par voie physique en phase condensée des charges modifiées par le SiP est confirmé par le graphique R1/R2 (Figure IV- 19). En effet, celui-ci montre que les effets barrières sont plus prononcés avec les silices traitées SiP qu'avec la silice Z pure.

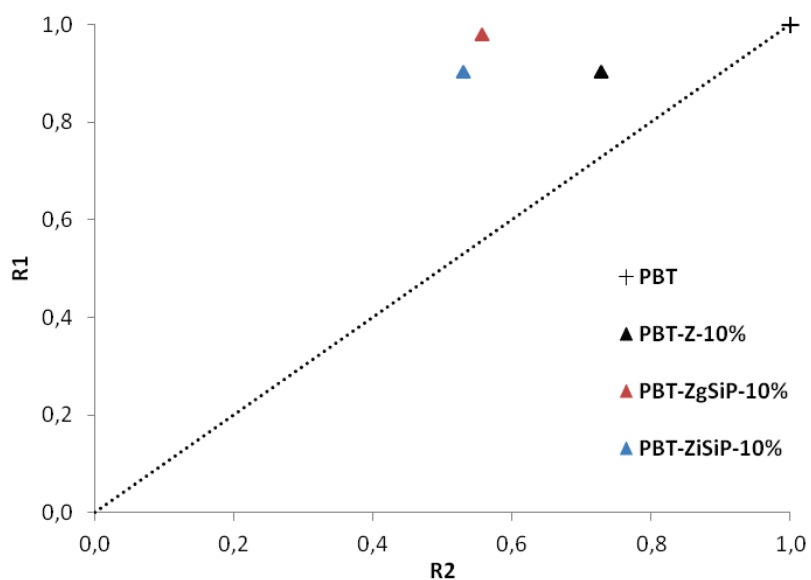


Figure IV- 19 : Graphique R1/R2 des composites PBT/silice Z modifiées par le SiP.

Contrairement à ce qui a été visualisé jusqu'alors, la viscosité ne semble pas être l'unique paramètre responsable de l'amélioration du comportement au feu (Figure IV- 20). En effet, alors que l'hypothèse de la diminution de débit calorifique par le biais d'un effet barrière rhéologique semblerait vérifiée lorsque le SiP est greffé sur la silice, elle n'est plus valable dans le cas de l'imprégnation. Il semble que pour PBT-ZiSiP-10%, le comportement au feu pourrait être dû à la compensation de sa faible viscosité par son taux de phosphore relativement élevé. Nous pouvons alors nous interroger sur un éventuel effet de synergie entre viscosité et taux de phosphore dans cette matrice qui charbonne : si nous avons un taux de phosphore équivalent à celui contenu dans le PBT-ZiSiP-10%, et une viscosité telle que celle obtenue pour le PBT-ZgSiP-10%, le comportement au feu du PBT serait-il davantage amélioré ?

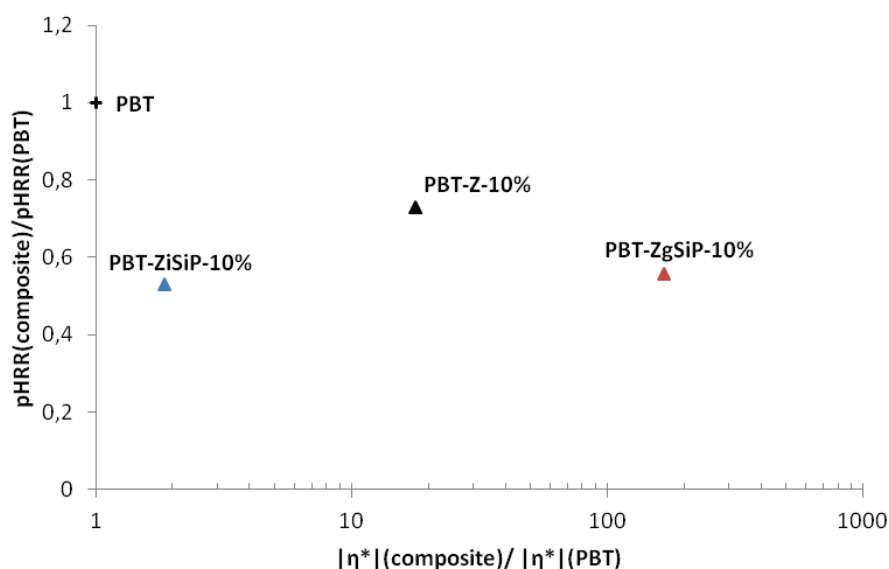


Figure IV- 20 : Variation du pic de HRR normalisé en fonction de la viscosité $|\eta^*|$ normalisée des composites PBT/silices modifiées par le SiP, comparée au PBT et au PBT-Z-10%.

II.1.4. Effet du SiP sur le PBT

Afin d'émettre des hypothèses sur l'origine des phénomènes responsables des variations de viscosité entre le PBT-ZgSiP-10% et le PBT-ZiSiP-10%, nous avons effectué des analyses de RMN (résonance magnétique nucléaire liquide) et de SEC (chromatographie d'exclusion stérique) sur le composite contenant la silice Z imprégnée par le SiP, mais également sur la matrice vierge et une formulation contenant 10% de SiP « libre ». En effet, il a été rapporté dans la littérature que dans certaines conditions de température et de pression, le PBT peut être sensible à l'hydrolyse et à l'alcoololyse (en présence par exemple de méthanol, d'éthanol

ou de propanol supercritiques), ce qui peut entraîner des coupures de chaînes [4, 15-18]. Au-delà de 200°C, l'eau ou les solvants vont avoir tendance à réagir avec les fonctions esters du polymère, provoquant des réactions successives de scissions aléatoires le long des chaînes macromoléculaires. Nous nous sommes donc demandés au vu de ces études, si à haute température (c'est-à-dire lors de la mise en œuvre du PBT-ZiSiP-10%), il pouvait y avoir des coupures de chaînes du PBT (pouvant engendrer une baisse de la viscosité) par réaction d'échange entre les fonctions esters de la matrice et l'alcoxysilane, ou par alcoololyse via l'éthanol formé.

Ainsi, pour étudier l'effet du SiP sur la matrice, un mélange PBT contenant 10%*m* de SiP a été réalisé à l'aide d'un mélangeur interne de type Haake. En sortie de mélangeur nous avons obtenu un polymère de très faible viscosité. Cela signifie qu'il y a bien eu une réaction entre l'alcoxysilane et la matrice. Cela a été confirmé par les résultats de chromatographie d'exclusion stérique (Figure IV- 21 et Tableau IV- 9) et par RMN (Figure IV- 22, Figure IV- 23). Ces résultats sont comparés à ceux obtenus pour le PBT vierge et le PBT-ZiSiP-10%, également mis en œuvre au mélangeur interne. Il est à noter qu'un dégagement gazeux a été observé lors de la mise en œuvre du PBT-ZiSiP-10%,

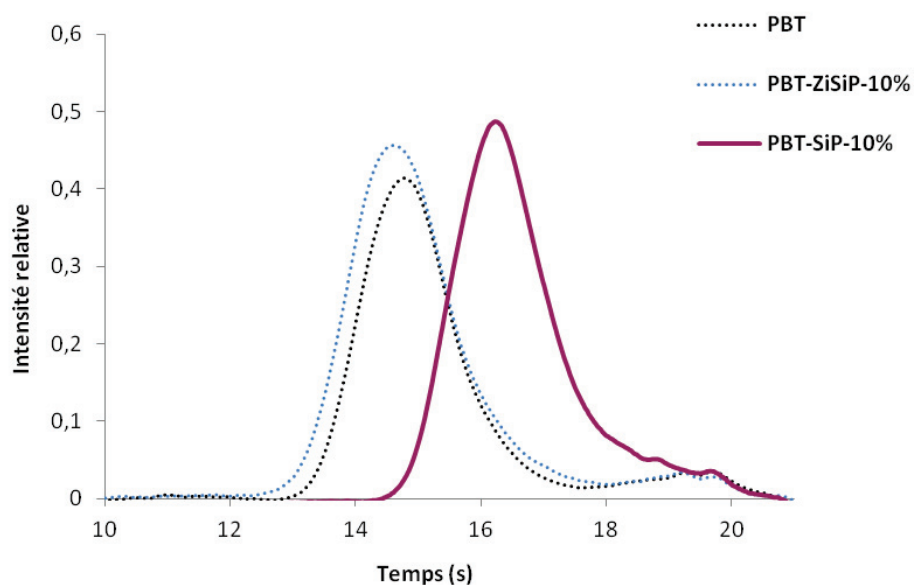


Figure IV- 21 : Résultats des analyses de SEC du PBT et des matériaux PBT-ZiSiP-10% et PBT-SiP-10%.

Tableau IV- 9 : Masses molaires moyennes en nombre du PBT et des matériaux PBT-ZiSiP-10% et PBT-SiP-10%.

	PBT	PBT-ZiSiP-10%	PBT-SiP-10%
Mn (eq. PS) g.mol ⁻¹	47000	46000	9500

Les résultats de chromatographie d'exclusion stérique montrent que les masses molaires moyennes en nombre M_n du PBT et du composite contenant la silice Z imprégnée SiP sont identiques. Ils mettent cependant en évidence que l'introduction de 10%*m* de SiP au sein du PBT entraîne une diminution de la masse molaire moyenne en nombre de 80%, avec un M_n de 9500 g.mol⁻¹ contre 47000 g.mol⁻¹ pour le PBT. Ceci se traduit sur la Figure IV- 21 par un temps de rétention des molécules plus long pour PBT-SiP-10%. Cette quantité de SiP introduite dans la matrice conduit donc probablement à la scission des chaînes de PBT. La quantité du SiP présent sur la silice ZiSiP (estimé à environ 3%*m* d'après les résultats d'AE Tableau IV- 5), n'est sans doute pas suffisante ou non accessible pour engendrer ces réactions de coupures de chaînes.

Afin de comprendre quelles réactions ont pu se produire dans le PBT-SiP-10%, les analyses RMN liquide ¹H et ¹³C ont été effectuées et sont présentées Figure IV- 22. Le spectre ¹H montrent l'apparition de nouvelles espèces entre 1 et 2 ppm puis entre 3,5 et 4,3 ppm. Pour ce qui est du ¹³C, de nouveaux pics apparaissent également entre 10 et 20 ppm, puis entre 58 et 66 ppm. L'attribution de ces nouvelles espèces (Tableau IV- 10) a été effectuée grâce à la corrélation ¹H/¹³C que l'on présente sur la Figure IV- 23. Les spectres 2D révèlent, outre la présence des espèces caractéristiques du SiP (en bleu sur les spectres), la complexité des réactions et la présence de nouvelles espèces formées, tels que de l'éthanol (en rouge, espèces f et i, à 17,86 ppm et 61,07 ppm en ¹³C) et les espèces ~PhCOOCH₂CH₃ (en vert sur les spectres, espèces e et j, à 14,26 et à 64,73 ppm respectivement en ¹³C). La présence de ces nouvelles espèces laisse à penser que la scission des macromolécules s'est effectuée soit par alcoololyse du PBT, due à l'éthanol libéré par le SiP lors de la mise en œuvre via le mécanisme proposé dans la littérature par lequel l'alcool réagit avec les fonctions esters de la matrice [16, 18], soit par réaction d'échange entre le SiP et les fonctions esters du PBT. La présence d'éthanol dans le mélange montre que, lors de la mise en œuvre du PBT-SiP-10%, l'alcoxysilane a subi une hydrolyse. La présence des nouvelles espèces formées par réaction entre le SiP et le PBT a également été visualisé dans la formulation PBT-ZiSiP-10%, mais en concentration beaucoup plus faible que dans le PBT-SiP-10%. Cela est en accord avec les résultats de SEC et laisse à penser que le SiP imprégné sur la silice Z a probablement entraîné une scission des chaînes de PBT négligeable n'ayant pas modifié significativement la masse molaire moyenne en nombre des chaînes polymères. Le comportement viscoélastique du PBT-ZiSiP-10% n'est donc pas dû aux coupures de chaînes du PBT par le SiP.

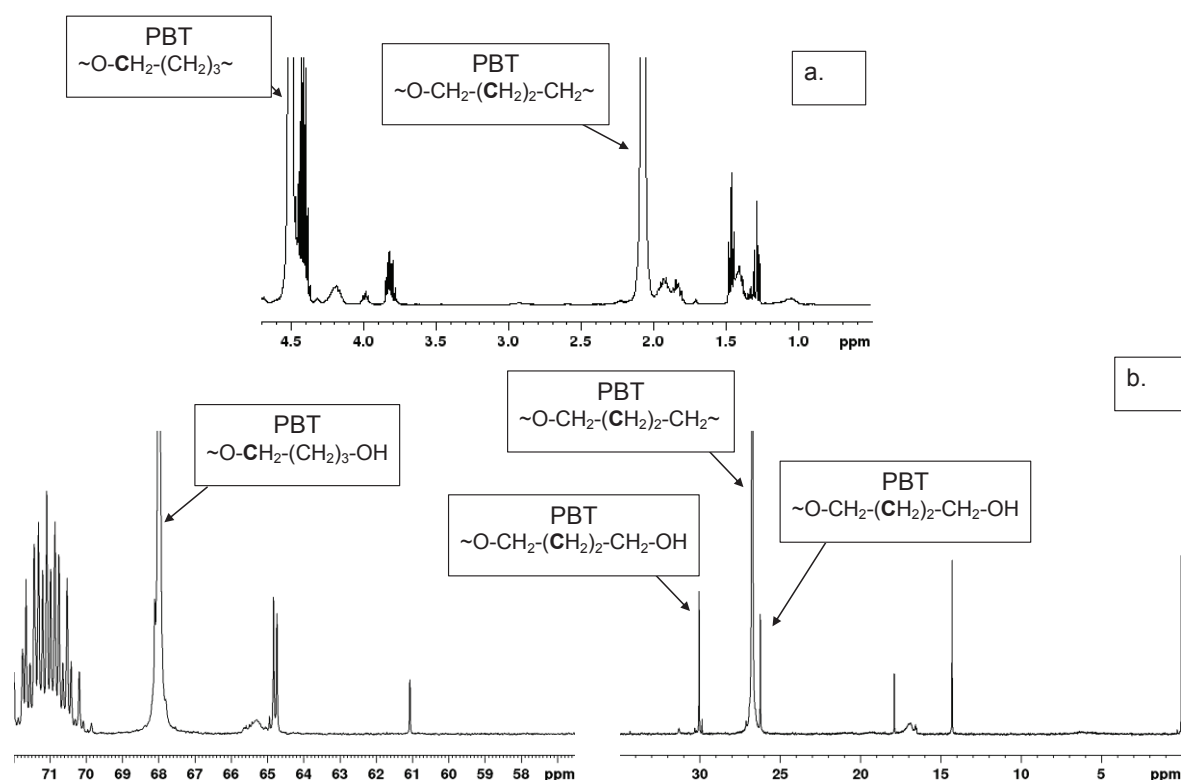
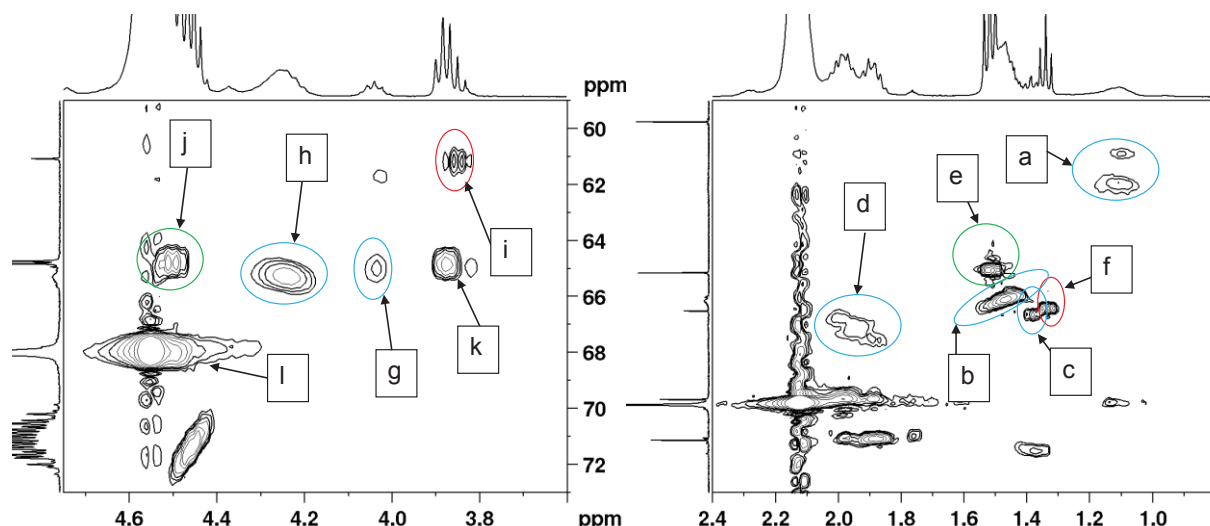


Figure IV- 22 : Spectres RMN (a) du ^1H et (b) du ^{13}C du PBT-SiP-10%.

Tableau IV- 10 : Attribution des signaux observés en RMN du ^{13}C lors des réactions de dépolymérisation du PBT par le SiP.

Notations	Déplacements chimiques ^1H (ppm)	Déplacements chimiques ^{13}C (ppm)	Structure chimique
a	1,04	5,98	$\sim\text{CH}_2\text{Si}\sim$
b	1,39	16,86	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OP}\sim$
c	1,30	19,17	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OSi}\sim$
d	$\approx 1,90$	20,74	$\sim\text{CH}_2\text{P}\sim$
e	1,46	14,26	$\sim\text{PhCOOCH}_2\text{CH}_3$
f	1,28	17,86	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
g	3,98	64,94	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OSi}\sim$
h	4,18	65,49	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OP}\sim$
i	3,19	61,07	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
j	4,44	64,73	$\sim\text{PhCOOCH}_2\text{CH}_3$
k	3,81	64,82	$\sim\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
l	$\approx 4,50$	68,10	$\sim\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

Figure IV- 23 : Corrélation $1\text{H}/^{13}\text{C}$ HSQC-gp pour le PBT-SiP-10%.

II.1.5. Conclusion

Il a été mis en exergue dans ce paragraphe que la modification de la silice Z par le SiP a engendré un changement de comportement au feu des matériaux à base de PBT. Il semble toutefois que le mode d'action des silices soit différent selon que le SiP ait été greffé ou imprégné. En effet, l'introduction de silice ZgSiP entraînerait l'amélioration du comportement au feu du PBT par un effet de « barrière rhéologique induite », qui signifie qu'une viscosité plus élevée permettrait à la fois la formation d'une couche protectrice (par accumulation de charges en surface) et le ralentissement des transferts de chaleur (par bullage). Lorsque la silice ZiSiP est incorporée à la matrice, l'action du phosphore semble être prédominante dans la formation d'une couche protectrice organominérale (sans pour autant qu'il y ait promotion d'un char à la fin des tests au cône calorimètre), alors que la viscosité de ce composite est faible. Il est en outre probable que, comme ce fut le cas dans le PA6 ou l'EVA [19, 20], le SiP non lié à la silice forme, par des réactions d'hydrolyse-condensation (durant la mise en œuvre ou lors de la combustion du PBT-ZiSiP-10%), un réseau qui pourrait alors aider à la consolidation de la couche organominérale et palier à l'effet « négatif » d'une faible viscosité sur le comportement au feu. Il y a donc probablement un compromis à trouver entre taux de phosphore et viscosité induite par l'introduction des charges modifiées. Ces résultats illustrent bien la multitude de paramètres et leurs liens étroits dans l'amélioration du comportement au feu des matériaux. L'inconvénient du SiP est que, s'il est introduit dans de plus grandes quantités, celui-ci entraînera la scission des chaînes macromoléculaires du PBT, ce qui n'est bien sûr pas souhaité car cela affectera d'autres propriétés fonctionnelles du matériau (propriétés mécaniques notamment).

II.2. Comportement des composites PBT/silices traitées pMAPC1

Le pMAPC1 est un polymère phosphoré qui charbonne (à hauteur de 25%*m*) et qui a fait ses preuves notamment dans l'amélioration du comportement au feu du PBS par modification de fibre naturelle [21] ou encore dans le PMMA [22]. Il a été introduit sur la silice Z à un taux permettant d'atteindre une quantité de phosphore (environ 1,2%*m*) équivalente à la silice ZgSiP. Ce paragraphe est consacré à l'étude de l'impact de la silice ZgpMAPC1 sur le comportement au feu du PBT. Les résultats sont comparés à ceux obtenus avec le composite préparé à partir de la silice ZgSiP, afin de voir quelle peut être l'influence du charbonnement de ce composé phosphoré.

II.2.1. Influence sur la stabilité thermique

Comme les thermogrammes, sous hélium et sous air (Figure IV- 24), permettent de le constater, de la même manière que les silices Z et ZgSiP, l'ajout de silice ZgpMAPC1 dans le PBT n'a pas d'influence sur la stabilité thermique du polymère. Il est tout de même à noter que sous atmosphère oxydante, le traitement de la silice par le pMAPC1 provoque une augmentation de 25°C de la stabilité thermique du « char » formé lors de l'étape principale de décomposition. Il convient de rappeler que la température de dégradation du char avait été estimée à 490°C pour le PBT et le PBT-Z-10%. Cette stabilisation est du même ordre de grandeur que celle observée avec l'ajout de silice ZgSiP.

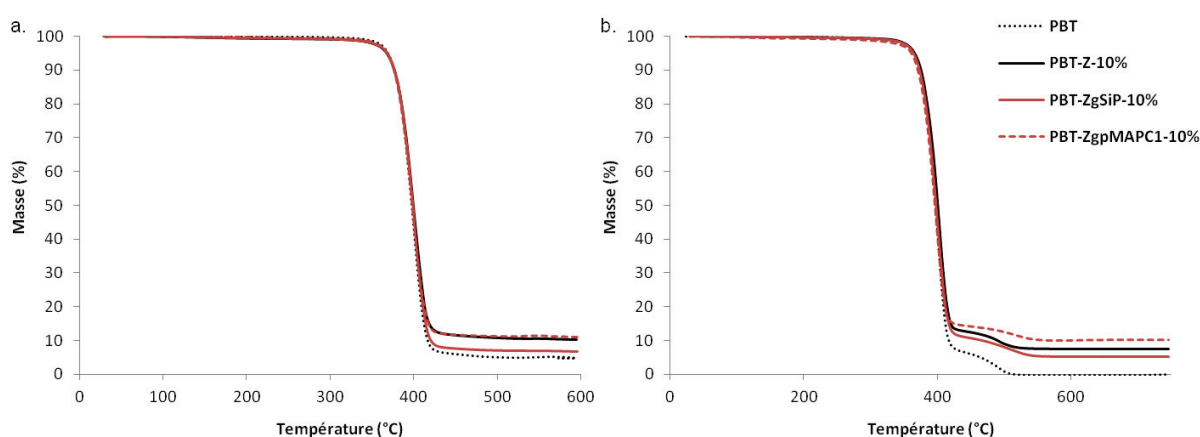


Figure IV- 24 : Comportement thermique (a) sous hélium et (b) sous air, du composite PBT-ZgpMAPC1-10% comparé au PBT, PBT-Z-10% et PBT-ZgSiP-10%.

Le Tableau IV- 11, permet de connaître la composition du composite PBT-ZgpMAPC1-10%, comparé au PBT, PBT-Z-10% et PBT-ZgSiP-10%. La Figure IV- 24 b. montre que le résidu formé après la première étape de décomposition du PBT-ZgpMAPC1-10% est plus important

que pour les autres matériaux (de plus de 1,5%m). Ceci est probablement dû au fait que la quantité de charges réellement introduite est proche de 10%m, ce qui est plus élevé que pour tous les autres composites. Par ailleurs les taux de résidus obtenus sous hélium et sous air sont quasiment identiques à l'incertitude de mesure près, indiquant que la silice ZgpMAPC1 ne permet pas au polymère de charbonner. La quantité de phosphore contenue dans le PBT-ZgpMAPC1-10% est quasiment deux fois plus importante que dans le PBT-ZgSiP-10%, ce qui semble être logique puisqu'il y a approximativement 2 fois plus de charges (aux incertitudes de mesures près) dans cette formulation contenant le pMAPC1.

Tableau IV- 11 : Taux de résidus (sous He) et taux de charges (sous air) obtenus en ATG et composition massique (%m) en éléments C, Si et P détectés par analyse élémentaire, du composite PBT-ZgpMAPC1-10% comparés au PBT, PBT-Z-10% et PBT-ZgSiP-10%.

	Taux de résidus (%m)	Taux de charges (%m)	C	Si	P	P/Si	P/Si*
PBT	3,5	-	65,5	-	-	-	-
PBT-Z-10%	9,7	7,6	59,8	3,19	-	-	-
PBT-ZgSiP-10%	6,5	5,1	61,9	2,00	0,088	0,044	0,036
PBT-ZgpMAPC1-10%	11,1	10,1	62,4	3,70	0,16	0,043	0,040

*d'après les résultats d'AE obtenus dans le chapitre II, du Tableau II-6 et du Tableau II- 8.

II.2.2. Caractérisation morphologique et comportement rhéologique

Comme nous pouvons le constater d'après l'étude du comportement rhéologique des matériaux (Figure IV- 25), l'introduction d'environ 10%m de silice ZgpMAPC1 n'engendre pas de forte augmentation de la viscosité et du module de conservation du PBT, contrairement à ce qui a été observé avec l'introduction de la silice Z ou de la silice ZgSiP. Plus particulièrement, l'allure de la courbe G' du PBT-ZgpMAPC1-10% est semblable à celle du PBT. Cela signifie que l'incorporation de la silice ZgpMAPC1 dans le PBT par extrusion, ne modifie que légèrement les propriétés viscoélastiques du polymère à l'état fondu. LE comportement du PBT-ZgpMAPC1-10% est tout à fait similaire à ce que nous avons pu observer pour le PBT-ZiSiP-10%.

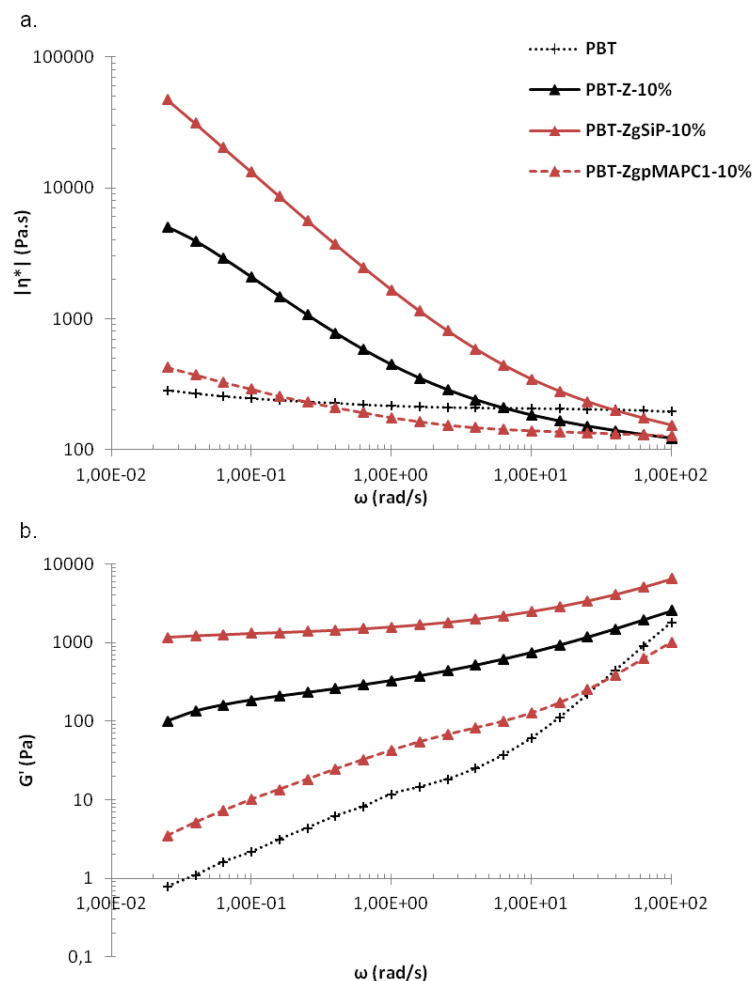


Figure IV- 25 : Variation de la viscosité complexe (a) et du module de conservation (b) des composites PBT-ZgpMAPC1-10%, comparée au PBT, PBT-Z-10% et au PBT-ZgSiP-10%.

D'après les clichés enregistrés par microscopie électronique à balayage (Figure IV- 26), nous pouvons constater la présence de deux échelles de dispersion des charges ZgpMAPC1 dans le PBT. Le nombre d'agglomérats semble être plus important que dans le cas de la silice ZgSiP à plus grande échelle. A une échelle de $2\mu\text{m}$, les états de dispersion des particules semblent être identiques pour PBT-ZgSiP-10% et PBT-ZgpMAPC1-10%. Il est difficile de conclure sur d'éventuelles modifications de la dispersion des charges selon que celles-ci soient modifiées par le SiP ou le pMAPC1 par la simple observation des clichés MEB, d'autant que les taux de charges sont plus importants pour le PBT-ZgpMAPC1-10%. Les résultats obtenus pour l'étude du comportement rhéologique suggèrent que le réseau qui avait été établi avec la silice ZgSiP, n'est pas présent pour une silice modifiée par le pMAPC1. Les interactions particules/particules semblent donc être moins dominantes lorsque le pMAPC1 est présent sur les silices (contrairement au SiP lorsqu'il est greffé sur la silice), les particules élémentaires sont donc probablement indépendantes les unes des

autres, comme ce qui a été observé avec la silice ZiSiP (la diminution de la viscosité par rapport au PBT-Z-10% et PBT-ZgSiP-10% est alors expliquée par la Figure IV- 14).

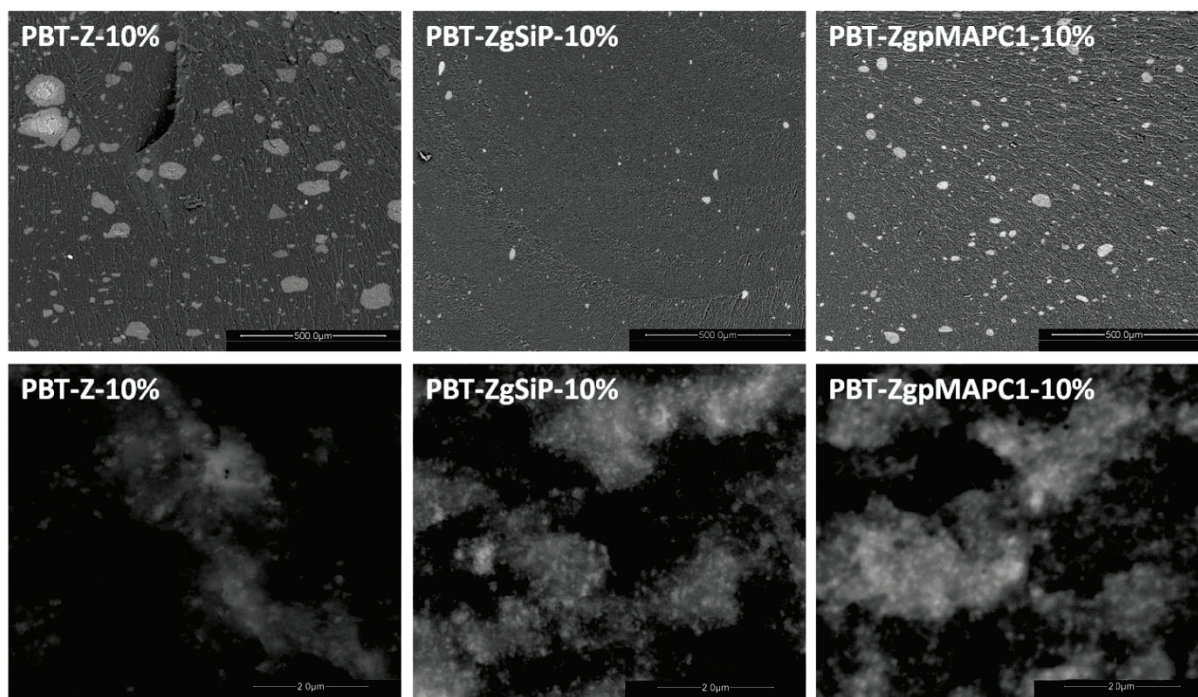


Figure IV- 26 : Clichés MEB en contraste de phases des composites PBT/silices Z modifiées par le pMAPC1, à faible grossissement en haut (échelle 500μm) et plus fort grossissement en bas (échelle 2μm).

Si l'effet de barrière rhéologique est le mode d'action de la silice ZgpMAPC1 au sein du PBT, nous nous attendons à ce que le comportement au feu au cône calorimètre du PBT-ZgpMAPC1-10% soit moins bon que pour les autres composites.

II.2.3. Influence sur le comportement au feu

L'étude du comportement au feu du PBT-ZgpMAPC1-10% par microcalorimétrie de combustion a permis d'obtenir les résultats présentés par la Figure IV- 27 et le Tableau IV- 12.

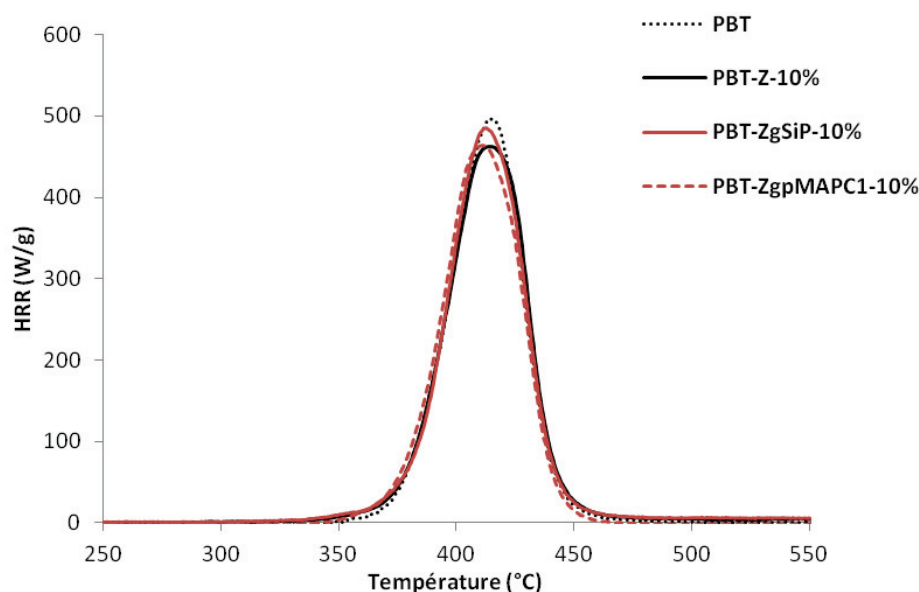


Figure IV- 27 : Analyse par PCFC des composites PBT/silices Z modifiées par le pMAPC1, ainsi que du PBT et du composite PBT-Z-10% et PBT-ZgSiP-10%.

Tableau IV- 12 : Grandeurs caractéristiques du comportement au feu du composite PBT-ZgpMAPC1-10% obtenues au PCFC et comparées au PBT, PBT-Z-10% et PBT-ZgSiP-10%.

	pHRR (W/g)	T (°C)	THR (kJ/g)
PBT	518	411	19,6
PBT-Z-10%	468	411	19,0
PBT-ZgSiP-10%	508	412	19,6
PBT-ZgpMAPC1-10%	467	411	19,5

Le comportement du PBT contenant la silice ZgpMAPC1 est tout à fait identique à la formulation PBT-Z-10%, avec un pHRR d'environ 467 W/g. La température au pHRR est constante à 411°C, indiquant, comme en ATG, que cette nouvelle charge n'a pas d'influence sur la stabilité thermique du PBT. Le THR, égal à 19,5 kJ/g approximativement comme le PBT vierge et le PBT-ZgSiP-10%, révèle une fois de plus que la seule action au PCFC des silices sur cette matrice serait l'effet de dilution de la matrice.

Comme l'illustre la Figure IV- 28, le comportement au feu du PBT-ZgpMAPC1-10% obtenu au cône calorimètre, n'est pas moins bon que celui du PBT-Z-10%, et est similaire à celui du PBT-ZgSiP-10% (TTI et pHRR quasiment identiques, Cf. Tableau IV- 13). L'allure de la courbe est toutefois légèrement différente, avec une pente initiale après inflammation plus faible dans le cas de l'ajout de ZgpMAPC1 par rapport à l'introduction de silice ZgSiP.

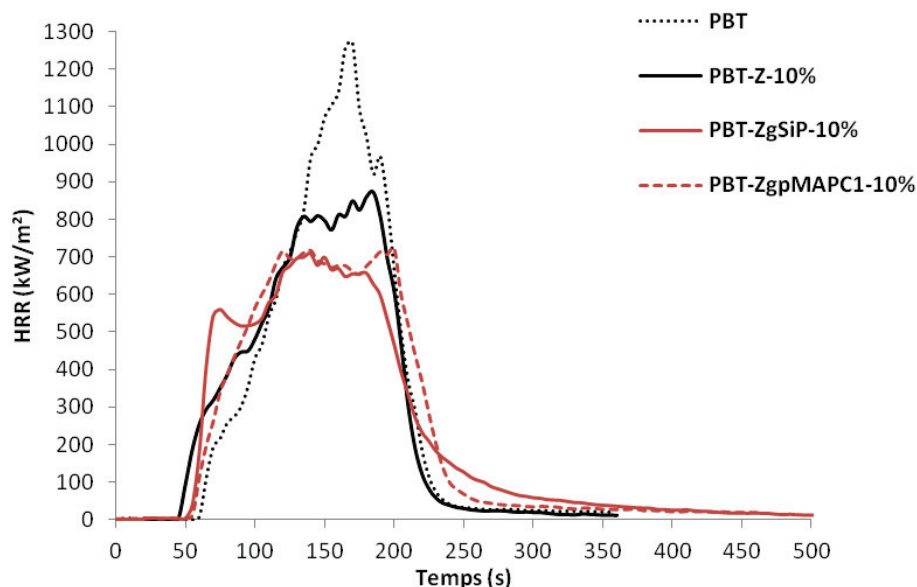


Figure IV- 28 : Comportement au feu au cône calorimètre du composite PBT-ZgpMAPC1-10%, comparé au PBT, PBT-Z-10% et PBT-ZgSiP-10%.

Le Tableau IV- 13 montre également qu'il n'y a pas de variation du THR et de l'EHC, lors de la combustion du PBT-ZgpMAPC1-10% en comparaison avec les autres matériaux. Cela signifie que le phosphore n'agit pas en phase gazeuse et ne permet pas de promouvoir le charbonnement de la matrice.

Tableau IV- 13 : Résultats obtenus au cône calorimètre pour le composite PBT-ZgpMAPC1-10%.

	TTI (s)	pHRR (kW/m²)	THR (kJ/g)	Résidu (%m)	EHC (kJ/g)
PBT	60	1250	19,7	2,4	20,2
PBT-Z-10%	42	911	17,6	10,1	19,6
PBT-ZgSiP-10%	46	697	18,7	7,0	20,1
PBT-ZgpMAPC1-10%	48	736	18,4	11,3	21,1

Il semble que le comportement au feu induit par l'introduction de la silice ZgpMAPC1 ne soit pas dû à une simple dilution de la phase condensée. En effet, comme le montre la Figure IV- 29, avec plus de charges réellement introduites que pour les autres formulations, le pHRR du PBT-ZgpMAPC1-10% est équivalent à celui du PBT-ZgSiP-10% et plus faible que celui du PBT contenant la silice non traitée. Le graphique R1/R2 (Figure IV- 30) montre une fois de plus l'action de la silice en phase condensée par des effets barrières, qui sont plus prononcés lorsque la silice est modifiée.

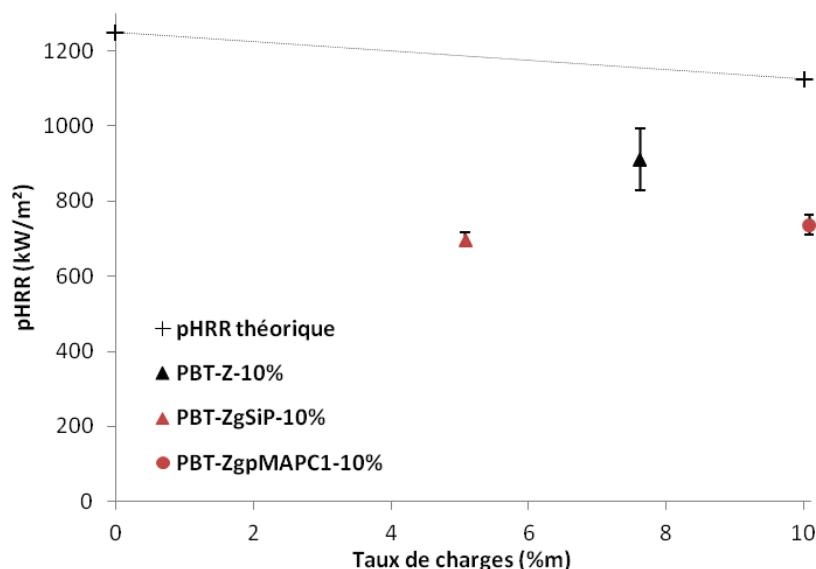


Figure IV- 29 : Comparaison entre pHRR « théorique » pour 10% de charges et pHRR réel des composites PBT-ZgpMAPC1-10%.

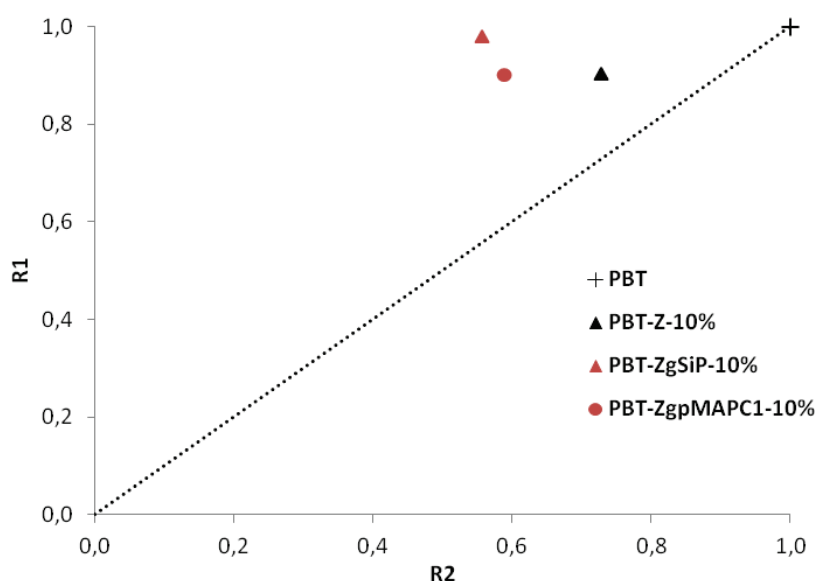


Figure IV- 30 : Graphique R1/R2 des composites PBT/silice Z modifiées par le pMAPC1.

Le graphique (Figure IV- 31) présentant la variation du pHRR en fonction du module de conservation, montre que la viscosité n'est probablement pas à l'origine des changements de comportement au feu engendrés par l'introduction de la silice ZgpMAPC1. En effet, malgré une viscosité plus faible de plus de deux décades pour le PBT-ZgpMAPC1-10% par rapport au PBT-ZgSiP-10%, les pHRR des composites contenant ces silices traitées sont quasiment identiques.

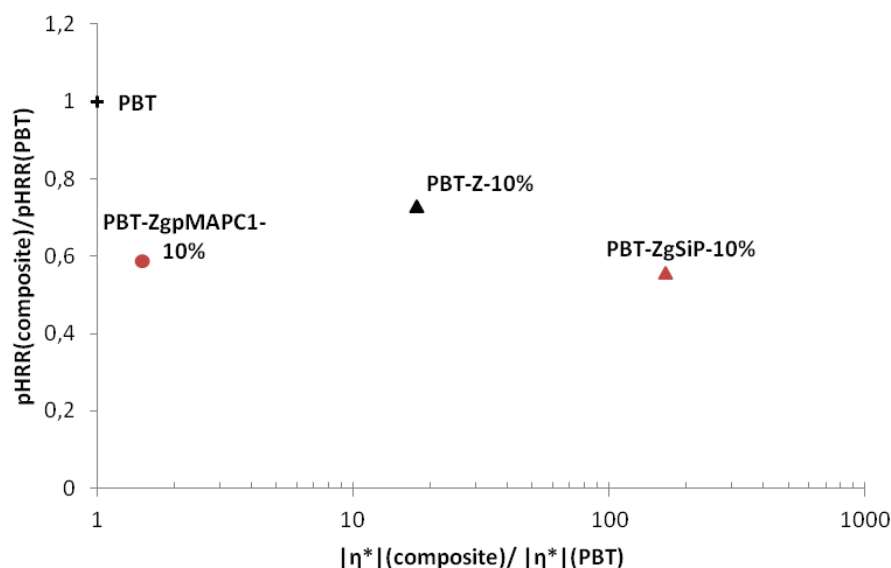


Figure IV- 31 : Variation du pic de HRR normalisé en fonction du module G' normalisé du composite PBT/silice modifiée par le pMAPC1, ainsi que du PBT et du composite PBT-Z-10%.

Le taux de résidu formé lors de la dégradation du PBT-ZgpMAPC1-10%, est de 11,3%, ce qui correspond exactement aux résultats obtenus en ATG sous hélium (Tableau IV- 13). Ces résultats, ainsi que ceux présentés dans le Tableau IV- 14 et dans la Figure IV- 32, montrent que la silice modifiée par le pMAPC1 n'a pas permis le charbonnement de la matrice, le résidu en fin d'essai étant blanc. En effet, la quantité totale de carbone contenue dans le résidu ($C^*_{\text{résidu}}$) est de 0,53%_m, ce qui est, aux incertitudes près, du même ordre de grandeur que pour les autres formulations. La valeur de f_{Pcond} nous indique, quant à elle, que le phosphore est principalement resté en phase condensée, ce qui est en accord avec les valeurs de l'EHC. La silice ZgpMAPC1 a en revanche permis la formation d'une couche de charges cohésive sur toute la surface de l'échantillon lors de la combustion du composite, comme le montre le cliché photographique du résidu (Figure IV- 32, résidu PBT-ZgpMAPC1-10%). Les clichés MEB des résidus montrent également que la structure la plus compacte est obtenue avec la silice ZgpMAPC1. Cette structure compacte et cohésive présente néanmoins des fissures. La formation d'une telle couche est sans doute à l'origine des propriétés au feu du composite préparé à partir de la silice traitée par le pMAPC1.

Tableau IV- 14 : Compositions massiques (%_m) en éléments C, Si et P détectés par analyse élémentaire des résidus au cône du PBT, PBT-Z-10%, PBT-ZgSiP-10% et du composite PBT-ZgpMAPC1-10%.

	C	Si	P	$C^*_{\text{résidu}}$	$P^*_{\text{résidu}}$	f_{Pcond}
PBT	19,6			0,47		
PBT-Z-10%	5,8	39,3		0,58		
PBT-ZgSiP-10%	4,5	36,7	1,56	0,32	0,11	1,24
PBT-ZgpMAPC1-10%	4,7	38,0	1,11	0,53	0,13	0,81

*quantité de l'élément C ou P (%_m) contenue dans le résidu : $C^*_{\text{résidu}}$ ou $P^*_{\text{résidu}}$ = taux de C ou P dans le résidu x taux de résidus au cône

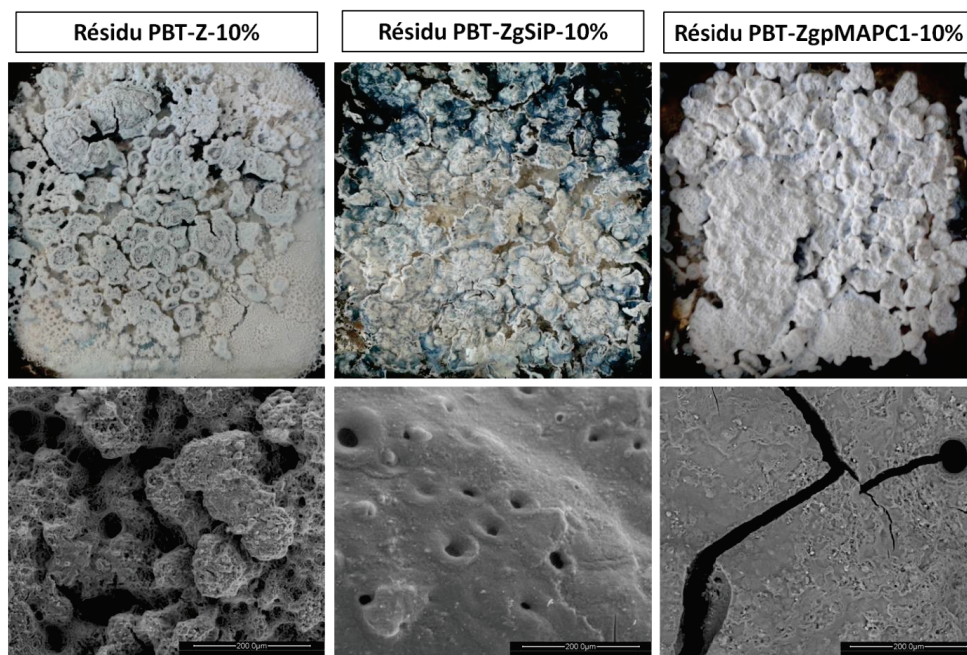


Figure IV- 32 : Clichés photographiques (en haut) et MEB (en bas) des résidus obtenus après combustion au cône calorimètre des matériaux PBT-Z-10%, PBT-ZgSiP-10% et PBT-ZgpMAPC1-10%.

II.2.4. Conclusion

Une nouvelle fois, il a été mis en évidence, que dès lors que la silice Z est modifiée, les mécanismes mis en jeu lors de la combustion des composites ne sont pas nécessairement les mêmes. La stabilisation induite par la silice ZgpMAPC1 lors de la combustion du composite est dû à la formation d'une couche protectrice sur toute la surface de l'échantillon. Il est probable que le charbonnement de la matrice, associé à celui du pMAPC1 [21], formé durant la pyrolyse du PBT, soit la principale origine de la consolidation de la couche et des effets barrières observés. Les « chars » ne semblent toutefois pas stables thermiquement. Globalement nous pouvons constater que le pMAPC1 est moins performant que le SiP car, malgré des taux de charges et de phosphore deux fois plus importants pour PBT-ZgpMAPC1-10%, les performances au feu sont identiques au PBT-ZgSiP-10%, ce qui est probablement due à la faible viscosité conférée par ZgpMAPC1.

III. Influence de l'ajout de silices traitées avec des phosphates sur le comportement au feu du polybutylène téréphtalate

Les précédents résultats nous ont laissé penser qu'il était important de trouver des composés phosphorés qui nous permettraient d'introduire des taux de phosphore plus élevés sans avoir un effet « négatif » sur la viscosité du milieu composite. Nous avons pour cela choisi d'introduire au sein du PBT, via la silice Z, l'acide phosphorique (AP), ainsi que ses sels dérivés MAP et DAP. Les taux de phosphore des silices greffées par de tels composés sont de plus de 2,5%. Ces différents composés ont en outre été choisis pour voir quel peut être l'impact de l'ion ammonium sur le comportement au feu du PBT (par exemple sur l'expansion du résidu lors de sa libération en phase gazeuse).

III.1. Etat de dispersion des charges modifiées et comportement rhéologique

La caractérisation de la morphologie des composites préparés à partir des silices ZgAP, ZgMAP et ZgDAP est illustrée par les clichés MEB présentés Figure IV- 33.

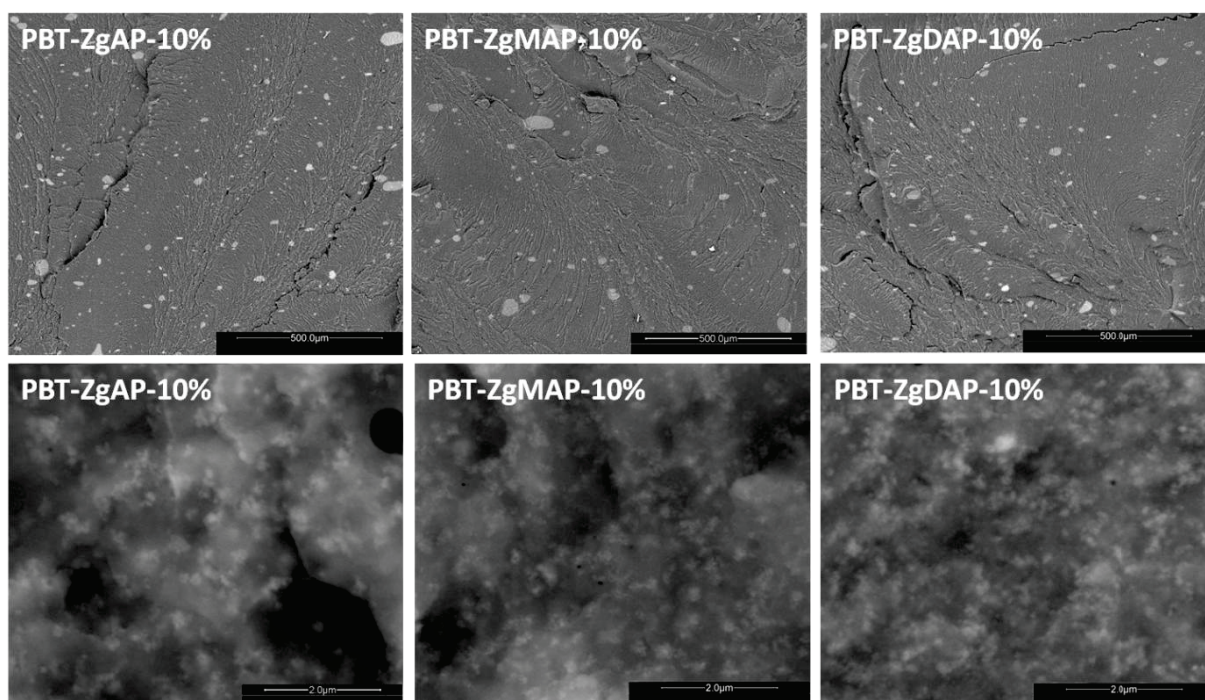


Figure IV- 33 : Clichés MEB en contraste de phases des composites PBT/silices Z modifiées par l'AP et ses dérivés, à faible grandissement (en haut, échelle 500µm) et plus fort grandissement (en bas, échelle 2µm).

Ces images montrent que l'état de dispersion est semblable pour les trois charges. Il est en outre à noter que celles-ci sont mieux dispersées que la silice Z non traitée (Figure IV- 1)

dans le sens où la taille et le nombre d'agrégats sont plus faibles lors de l'ajout des silices traitées par l'AP et ses dérivés. Nous pouvons constater à plus fort grandissement que les charges semblent interagir entre elles. Ces interactions sont confirmées par le comportement rhéologique (Figure IV- 34). La modification de la silice Z par l'acide phosphorique, le MAP ou le DAP engendre une augmentation de la viscosité à basse fréquence d'environ deux décades par rapport au composite PBT-Z-10% (Figure IV- 34 a.). Il en est de même pour le module de conservation G' (Figure IV- 34 b.). La modification de la silice Z par de tels composés phosphorés entraîne donc l'augmentation des interactions interparticulaires à une échelle submicronique. Il semble toutefois que la présence d'ammonium limite quelque peu ses interactions, puisque globalement, la viscosité et le module G' du PBT-ZgDAP-10% (avec par exemple $G_0 = 3,8 \times 10^3$ Pa) sont plus faibles que ceux du PBT-ZgMAP-10% ($G_0 = 5,8 \times 10^3$ Pa), eux-mêmes inférieurs à ceux du PBT-ZgAP-10% ($G_0 = 7,9 \times 10^3$ Pa).

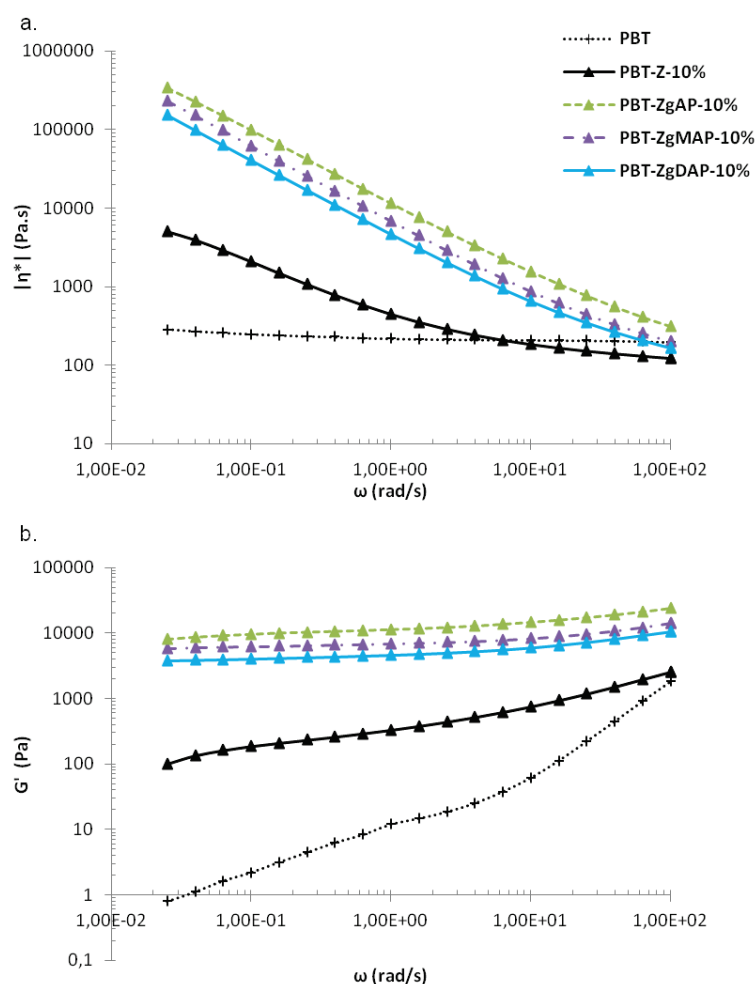


Figure IV- 34 : Variation de la viscosité complexe (a) et du module de conservation (b) des composites PBT/ silices Z modifiées par l'AP et ses dérivés, comparé au PBT et PBT-Z-10%.

III.2. Composition et stabilité thermique des composites PBT/ silices Z modifiées par l'AP et ses dérivés

Le Tableau IV- 15 donne la composition des composites mesurée à l'aide de l'ATG et de l'analyse élémentaire.

Tableau IV- 15 : Taux de résidus (sous He) et taux de charges (sous air) obtenus en ATG et composition massique (%m) en éléments C, Si et P détectés par analyse élémentaire, des composites PBT/ silices Z modifiées par l'AP et ses dérivés, ainsi que du PBT et du composite PBT-Z-10%.

	Taux de résidus (%m)	Taux de charges (%m)	C	Si	P	P/Si	P/Si*
PBT	3,5	-	65,5	-	-	-	-
PBT-Z-10%	9,7	7,6	59,8	3,19	-	-	-
PBT-ZgAP-10%	8,6	7,6	59,5	3,18	0,18	0,057	0,095
PBT-ZgMAP-10%	7,8	6,6	60,0	2,71	0,22	0,081	0,13
PBT-ZgDAP-10%	9,0	7,9	59,3	3,27	0,20	0,061	0,069

*d'après les résultats d'AE obtenus dans le chapitre II, Tableau II- 8.

Ici, les taux de résidus obtenus sous hélium sont supérieurs à ceux obtenus sous air d'environ 1%. Ceci indique que le taux de char formé pour les composites contenant les silices ZgAP, ZgMAP et ZgDAP est plus faible que dans le cas du PBT ou du PBT-Z-10%. Les taux de charges incorporées sont, tout comme dans le cas du PBT-Z-10%, plus faibles que ceux attendus avant la mise en œuvre. Nous pouvons en outre constater que le taux de phosphore est d'environ 0,2%m pour les trois composites contenant les silices traitées et est du même ordre de grandeur que celui attendu (d'après les rapports P/Si et P/Si*).

L'étude de l'influence de la modification de la silice Z par l'acide phosphorique et ses dérivés est effectuée à partir de la Figure IV- 35. Les thermogrammes enregistrés par ATG montrent que l'ajout de ces composés phosphorés provoque une décomposition précoce de la matrice polymère. Nous observons en effet un décalage de la température à 5% de dégradation d'au plus 20°C sous hélium et d'environ 15°C sous atmosphère oxydante. Ce décalage n'est pas visible sur la température au maximum de dégradation, qui est quasiment constante à 400°C ($\pm 5^\circ\text{C}$) que la pyrolyse soit anaérobie ou aérobie. De plus, la Figure IV- 35 b. montre que le char formé après la première étape de décomposition est effectivement plus faible pour les composites contenant les silices modifiées par l'AP et ses dérivés, mais ce char semble être plus stable thermiquement puisqu'il se dégrade 15°C au-dessus de la température de dégradation du char formé par le PBT et le PBT-Z-10%.

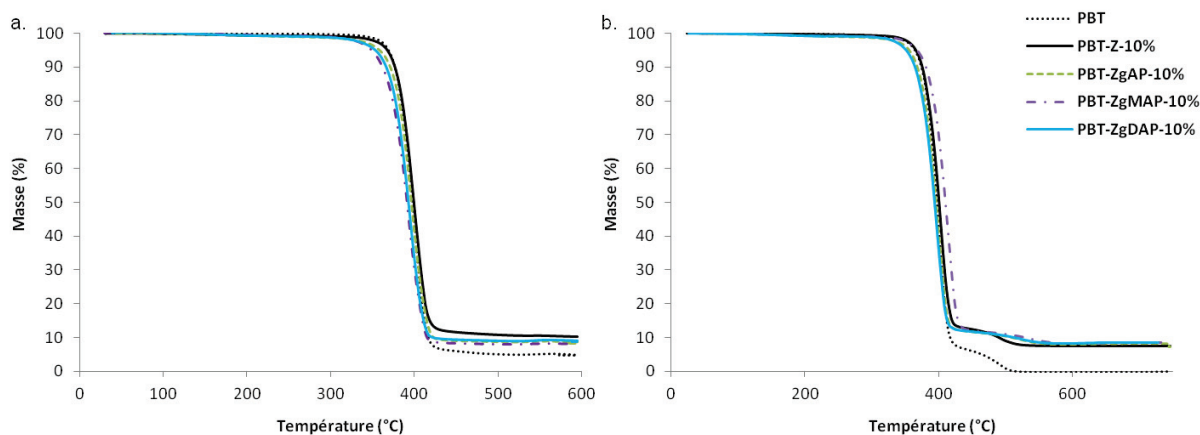


Figure IV- 35 : Comportement thermique (a) sous hélium et (b) sous air, des composites PBT/ silices Z modifiées par l'AP et ses dérivés, comparé au PBT et au PBT-Z-10%.

III.3. Influence sur le comportement au feu

Les résultats obtenus au PCFC sont en accord avec ceux de l'ATG sous atmosphère inerte en ce qui concerne la stabilité thermique des matériaux, dont la température au maximum de vitesse de dégradation est ici d'environ 411°C (Figure IV- 36 et Tableau IV- 16). De même, les pHRR et THR sont quasiment identiques pour tous les composites, aux incertitudes de mesures près.

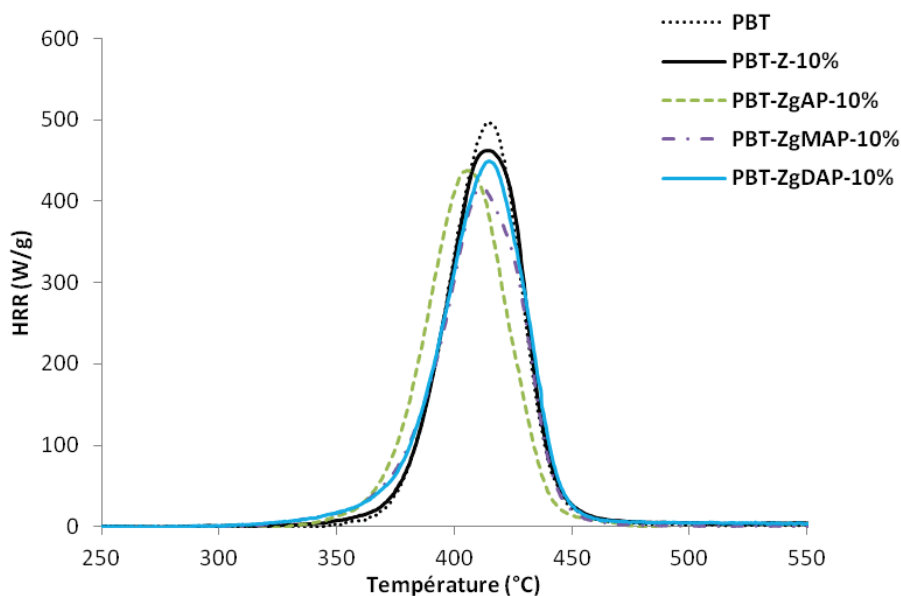


Figure IV- 36 : Comportement au feu au PCFC des composites PBT/silices Z modifiées par l'AP et ses dérivés, ainsi que du PBT et du composite PBT-Z-10%.

Tableau IV- 16 : Grandeurs caractéristiques obtenues au PCFC du comportement au feu des composites PBT/silices modifiées par l'AP et ses dérivés, ainsi que du PBT et du composite PBT-Z-10%.

	pHRR (W/g)	T (°C)	THR (kJ/g)
PBT	518	411	19,6
PBT-Z-10%	468	411	19,0
PBT-ZgAP-10%	426	408	18,8
PBT-ZgMAP-10%	430	413	19,0
PBT-ZgDAP-10%	445	411	19,1

L'étude du comportement au feu effectuée au cône calorimètre (Figure IV- 37) montre un changement significatif du comportement au feu du PBT avec l'ajout des silices traitées par l'acide phosphorique et ses dérivés, MAP et DAP. La modification de la silice Z par de tels composés phosphorés induit en effet un changement important de l'allure des courbes, qui est alors caractéristique des matériaux qui forment une couche charbonnée qui s'épaissit lors de leur combustion [14]. La formation d'une telle couche entraîne alors non seulement la diminution du pic de débit calorifique de plus de 35% par rapport au PBT-Z-10% (Tableau IV- 17), mais également, une diminution progressive du débit calorifique. La dégradation des composites dure alors plus longtemps. Il faut toutefois noter qu'alors que le comportement du PBT-ZgAP-10% et du PBT-ZgMAP-10% est quasiment identique (avec des pHRR de 453 et 495 kW/m² respectivement), l'allure de la courbe obtenue pour le PBT-ZgDAP-10% suggère que la quantité d'ammonium a un impact sur les effets barrières et entraîne une légère augmentation du pHRR (de 20% par rapport au pHRR du PBT-ZgAP-10%).

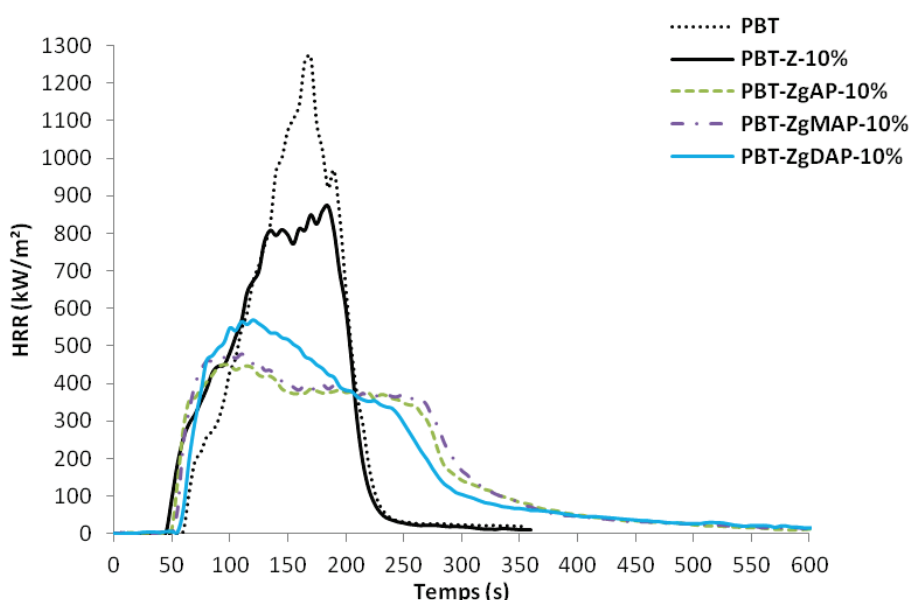


Figure IV- 37 : Comportement au feu au cône calorimètre des composites PBT/silices Z modifiées par l'AP et ses dérivés, en comparaison au PBT et PBT-Z-10%.

Comme le présente le Tableau IV- 17, le TTI des composites PBT/silices Z modifiées par l'AP et ses dérivés est 10 secondes plus faible que celui du PBT. Ceci est dû à la différence de bullage lors de la montée en température des matériaux, comme cela est présenté dans l'Annexe 4. Le THR et l'EHC sont de plus constants pour tous les matériaux, ce qui indique que les composés phosphorés vont agir préférentiellement en phase condensée, sans promouvoir de charbonnement significatif. Malgré cette absence de char supplémentaire, l'allure des courbes suggère que l'effet barrière induit par ces charges est plus performant qu'avec toutes les formulations que nous avons pu tester jusqu'alors.

Tableau IV- 17 : Résultats obtenus au cône calorimètre pour les composites PBT/silices Z modifiées par l'AP et ses dérivés, comparés au PBT et au PBT-Z-10%.

	TTI (s)	pHRR (kW/m ²)	THR (kJ/g)	Résidu (%m)	EHC (kJ/g)
PBT	60	1250	19,7	2,4	20,2
PBT-Z-10%	42	911	17,6	10,1	19,6
PBT-ZgAP-10%	48	453	17,9	8,5	19,5
PBT-ZgMAP-10%	47	495	18,3	7,8	19,8
PBT-ZgDAP-10%	51	573	18,0	9,6	19,9

La Figure IV- 38 illustre le fait que c'est bien la modification (avec tous les changements que cela implique, notamment en terme de viscosité) de la silice Z par de tels composés qui engendre l'amélioration du comportement au feu des matériaux, et non le taux de charges. En effet, avec un taux de silices quasiment identique aux autres composites, le PBT-Z-10% présente un pHRR nettement plus élevé.

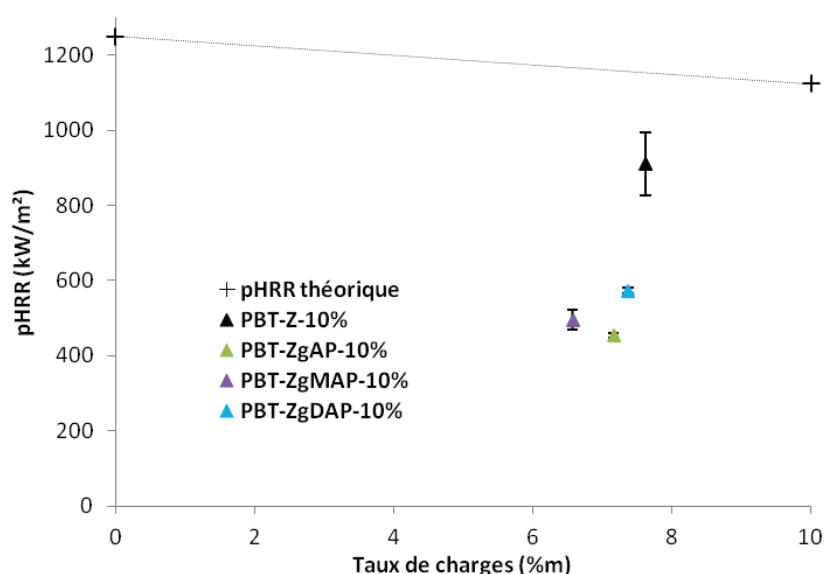


Figure IV- 38 : Comparaison entre pHRR « théorique » pour 10%m de charges et pHRR réel des composites PBT/silices Z modifiées par l'AP et ses dérivées.

Le Tableau IV- 17 montre que les taux de résidus résultant de la dégradation des composites sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus en ATG sous hélium. Le Tableau IV- 18 donne quant à lui, la composition des résidus de PBT-ZgAP-10%, PBT-ZgMAP-10% et PBT-ZgDAP-10%. De la même façon que la silice modifiée par le SiP, l'ajout de l'acide phosphorique, ou de ses dérivés, provoque une diminution de la quantité de carbone $C^*_{\text{résidu}}$ contenu dans le char. Encore une fois nous discutons ici de très faibles quantités qui sont globalement du même ordre de grandeur. Le phosphore est en outre totalement resté en phase condensée, avec des rapports f_{Pcond} égaux à 1.

Tableau IV- 18 : Compositions massiques (%m) en éléments C, Si et P détectés par analyse élémentaire des résidus au cône des composites PBT/silices Z modifiées par l'AP, le MAP et le DAP.

	C	Si	P	$C^*_{\text{résidu}}$	$P^*_{\text{résidu}}$	f_{Pcond}
PBT	19,6			0,47		
PBT-Z-10%	5,8	39,2		0,58		
PBT-ZgAP-10%	3,4	36,1	2,06	0,29	0,18	1,00
PBT-ZgMAP-10%	3,0	37,0	2,82	0,23	0,22	1,00
PBT-ZgDAP-10%	2,4	37,5	2,44	0,23	0,23	1,15

*quantité de l'élément C ou P (%m) contenue dans le résidu : $C^*_{\text{résidu}}$ ou $P^*_{\text{résidu}}$ = taux de C ou P dans le résidu x taux de résidus au cône

La Figure IV- 39 donne l'aspect des résidus après combustion au cône calorimètre. Comme nous pouvons le constater, pour toutes les silices, le résidu gris recouvre toute la surface de l'échantillon et ce sur toute l'épaisseur (à savoir environ 5 mm contre environ 1 mm avec la silice Z non traitée, et les silices modifiées SiP et pMAPC1). L'AP, le MAP et le DAP ont donc provoqué la formation d'une couche de charges expansée, ce qui est probablement à l'origine de l'amélioration du comportement au feu du PBT. Cette expansion n'est pas due à la présence d'ammonium dans le composite puisqu'elle est présente pour le PBT-ZgAP-10%. En revanche, il semble que la présence d'ammonium permette d'améliorer la cohésion de la structure des charges en surface de l'échantillon, dans le sens où la surface du résidu PBT-ZgDAP-10% (clichés photographiques Figure IV- 39) semble être plus homogène et présente moins de fissures. Les clichés MEB montrent que dans tous les cas, le résidu obtenu est poreux.

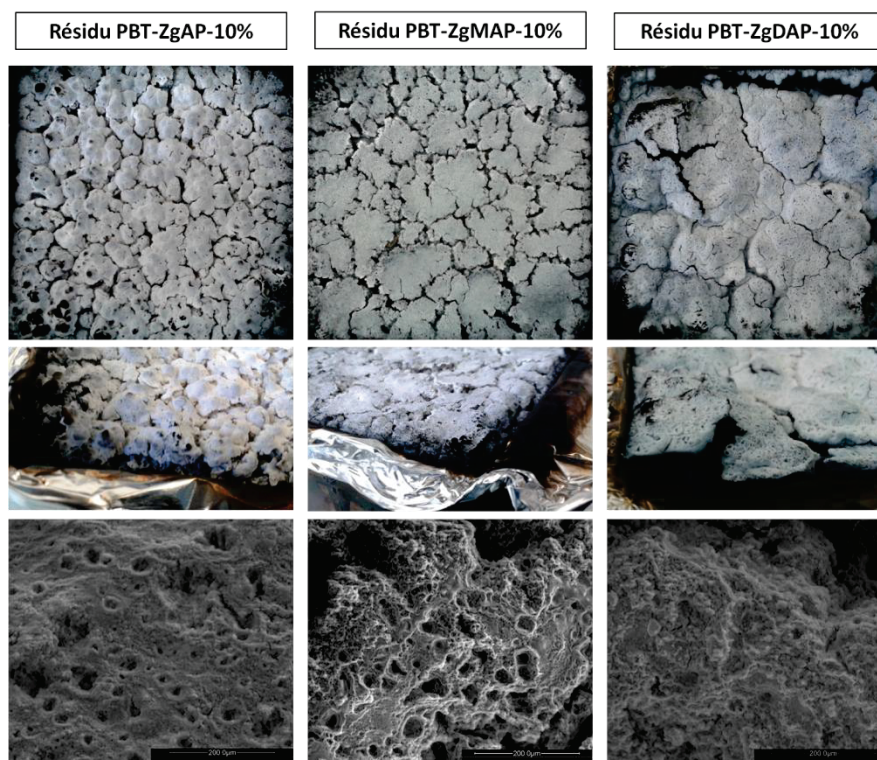


Figure IV- 39 : Clichés photographiques (en haut) et MEB (en bas) des résidus obtenus après combustion au cône calorimètre des matériaux PBT-ZgAP-10%, PBT-ZgMAP-10% et PBT-ZgDAP-10%.

III.4. Mode d'action des phosphates

Le graphique R1/R2 (Figure IV- 40) illustre le fait que la formation d'une telle couche de char expansée, entraîne une amélioration du comportement au feu via un effet barrière. Moins il y a d'ammonium dans les matériaux, plus l'effet barrière est prédominant, le point le plus éloigné de la ligne R1=R2 étant obtenu pour le PBT-ZgAP-10%. Nous nous attendions à ce que l'ammonium permette l'expansion du char lors de sa libération en phase gazeuse et donc une augmentation des effets barrières. Or nous avons montré grâce à l'observation des résidus que cette expansion était indépendante de la présence de cet ammonium, ce qui est confirmé par le graphique R1/R2 : l'ammonium n'a donc peut être pas d'action ou alors elle se situe ailleurs.

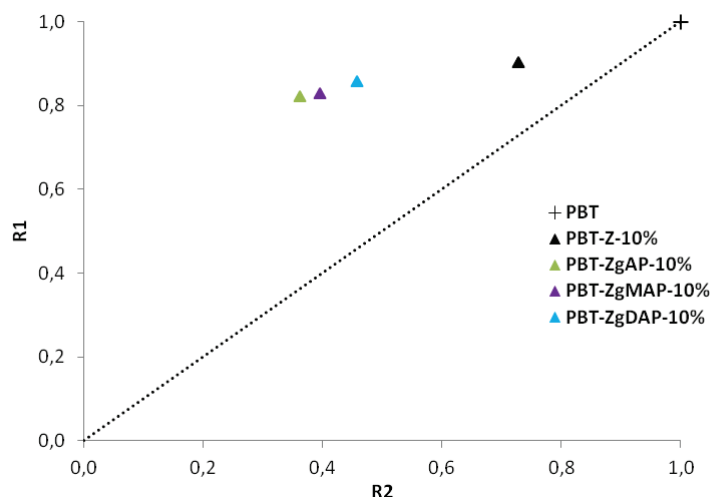


Figure IV- 40 : Graphique R1/R2 des composites PBT/silice Z modifiées par l'AP et ses dérivés.

Les différences d'importance de l'effet barrière pourraient être dues aux différences de viscosité des matériaux, comme l'illustre la Figure IV- 41. Ici, il semble que plus il y a d'ammonium dans les silices modifiées, plus la viscosité du matériau est faible et plus le pHRR est élevé.

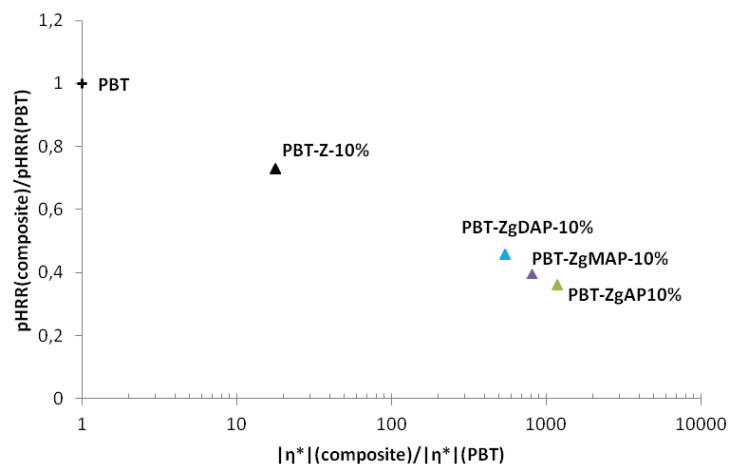


Figure IV- 41 : Variation du pic de HRR normalisé en fonction de la viscosité $|\eta^*|$ normalisée des composites PBT/silices modifiées par l'AP et ses dérivés, comparée au PBT et au PBT-Z-10%.

Ainsi, il est envisageable que le phosphore réagisse de la même manière en phase condensée pour chaque composite. Les différences entre les composés phosphorés introduits semblent être dues à la viscosité qui aura un impact non seulement sur la structure de la couche protectrice formée lors de la combustion, mais également sur les transferts de chaleur via le bullage des matériaux.

IV. Mise en évidence et rôle du charbonnement

Au long de ce chapitre nous avons pu constater que pour certaines formulations (PBT-ZiSiP-10% et PBT-ZgpMAPC1-10%) la viscosité ne semble pas être l'unique paramètre influençant le comportement au feu des matériaux. En outre, nous avons pu constater, au regard des clichés photographiques des résidus, et des quantités de carbone mesurées dans les résidus au cône calorimètre, l'absence ou la réduction du char en fin d'essai dans toutes les formulations contenant du phosphore. Afin d'évaluer le charbonnement et son influence sur le comportement au feu des composites, des essais au cône calorimètre à faible irradiance (15 kW/m^2) ont été réalisés et interrompus avant thermo-oxydation du char (c'est-à-dire juste avant extinction de la flamme). Nous faisons ici l'hypothèse que le charbonnement est le même à 15 kW/m^2 et à 50 kW/m^2 durant la phase anaérobie.

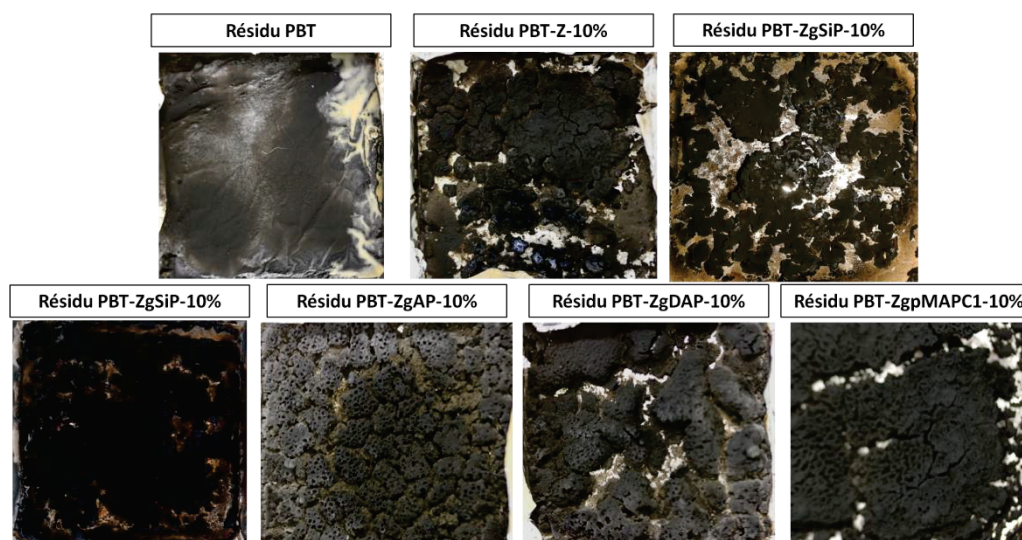


Figure IV- 42 : Résidus obtenus pour les formulations à base de PBT après les essais interrompus au cône calorimètre à 15 kW/m^2 .

Comme l'illustre la Figure IV- 42, ces essais ont révélé que toutes les formulations charbonnent à 15 kW/m^2 . Cela signifie que ce char n'est en fait pas stable thermiquement et que sa thermo-oxydation a sans doute eu lieu en fin test lors de nos essais à 50 kW/m^2 . Les analyses des résidus faites jusqu'alors sous-estimaient donc les quantités de carbone, le char étant thermo-oxydé à 50 kW/m^2 . Les taux de char estimé lors de ces essais interrompus à 15 kW/m^2 ont par ailleurs montré la formation d'un char plus important avec les silices modifiées par l'AP et le DAP qu'avec les silices modifiées par le SiP ou le pMAPC1. Il faut préciser que ces taux sont relativement imprécis car ils dépendent du moment où l'essai a été interrompu. Le temps auquel cette interruption a lieu repose sur des critères visuels qualitatifs : réduction de la hauteur de flamme, division de la flamme en plus petites flammes

ne recouvrant pas la totalité de la surface. Globalement, comme l'illustre la Figure IV- 43 a., le pHRR (obtenu à 50 kW/m²) des matériaux diminue avec l'augmentation du taux de résidu formé durant la phase anaérobie. Ceci est en accord avec le fait que l'amélioration du comportement au feu serait due à la formation d'une couche protectrice lors de la combustion des matériaux. Par ailleurs, lorsque l'on trace le taux de char obtenu avant thermo-oxydation en fonction de la viscosité (Figure IV- 43 b.), une tendance semble se dessiner : plus la viscosité est élevée, plus le taux de char est important. Au regard de ces résultats, ils semblent que plusieurs facteurs agissent ensemble en faveur de l'amélioration du comportement au feu des composites : pour le PBT-ZgAP-10%, une forte viscosité, associée à un taux de phosphore plus élevé, semble permettre la formation d'un char et d'un résidu plus important que pour n'importe quelle autre formulation, permettant ainsi un meilleur comportement au feu.

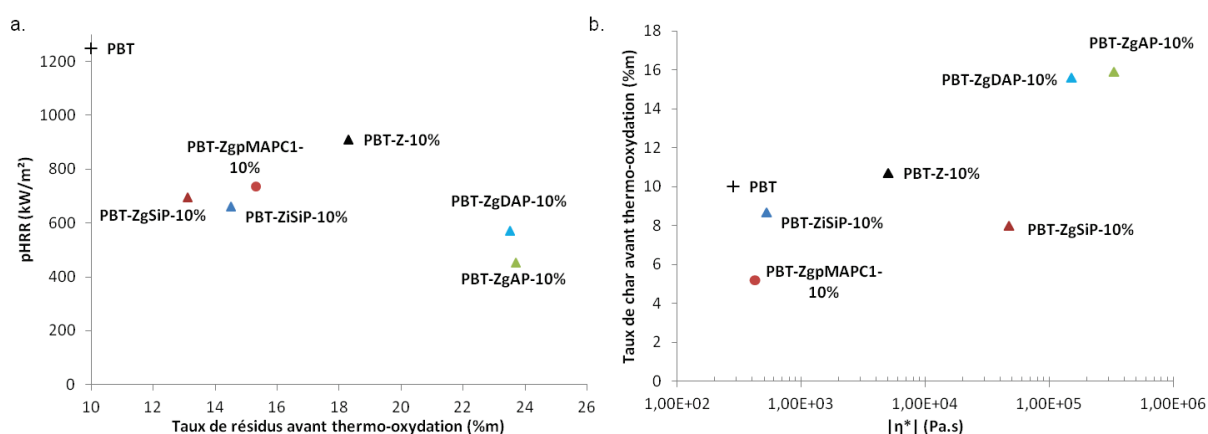


Figure IV- 43 : Lors des essais au cône calorimètre sous une irradiance de 15kW/m² : (a) Variation de pHRR (à 50 kW/m²) en fonction des taux de résidus et (b) Taux de char formés avant thermo-oxydation en fonction de la viscosité complexe des matériaux à basse fréquence ($2,5 \times 10^{-2}$).

Ces résultats montrent qu'il faut être extrêmement prudent quant aux observations réalisées sur les résidus obtenus en fin d'essai au cône calorimètre à 50 kW/m² puisqu'ils ont vraisemblablement subi une thermo-oxydation. Ceci nous empêche d'estimer la quantité réelle de char formé durant les essais et donc d'en évaluer son impact sur le comportement au feu des matériaux. L'observation des résidus en fin de test au cône calorimètre peut se révéler trompeuse.

V. Conclusion: d'une silice non traitée à une charge modifiée

Nous avons pu constater à l'aide de cette étude, que l'ajout de silice non traitée engendre la stabilisation de la vitesse de dégradation du PBT, qui, tout comme dans le cas du

polypropylène, semble une conséquence directe des changements de viscosité qu'une telle charge peut engendrer. Il est probable que le charbonnement intrinsèque au polybutylène téréphtalate, permette, lors de la combustion, de favoriser la cohésion des charges, structure qui joue alors un rôle de couche protectrice aux transferts thermiques durant les essais. Il a cependant été mis en évidence que ce char n'est pas stable car il se thermo-oxyde en fin d'essai sous une irradiance de 50 kW/m² au cône calorimètre.

Différents composés phosphorés ont été introduits dans le PBT via la modification de la silice Z. L'ajout de silice, modifiée ou non, n'a provoqué aucun changement sur la stabilité thermique des matériaux étudiés par analyse thermogravimétrique. L'incorporation des silices traitées a cependant dans tous les cas entraîné une amélioration significative du comportement au feu des composites estimé par cône calorimétrie. La performance la moins probante avec un pHRR de 736kW/m² a été observée pour PBT-ZgpMAPC1-10%, ce qui représente une diminution de 40% par rapport au PBT et de 20% par rapport au PBT contenant la silice Z.

Il s'est avéré que selon la modification et le type de composés phosphorés incorporés à la silice, les mécanismes d'action prédominants de ces charges lors de la combustion du PBT ne semblent pas être les mêmes. Ceci est illustré par la Figure IV- 44, sur laquelle les formulations PBT-ZiSiP-10% et PBT-ZgpMAPC1-10% échappent à la tendance reliant la viscosité et le comportement au feu des composites. En effet, dans le cas des silices greffées par le SiP, l'AP, le MAP et le DAP, la viscosité pourrait être à l'origine de l'effet barrière de la couche protectrice formée lors de la combustion et de la diminution des transferts de chaleur entre l'échantillon et la flamme. Les différences observées entre PBT-ZgSiP-10% et les composites préparés à partir des silices Z modifiées par l'AP et ses dérivés, montrent en revanche que les phénomènes observés dans cette matrice qui charbonne sont plus complexes qu'un simple effet de la viscosité. En effet, la nature même du retardateur de flamme semble avoir un impact sur la structuration de la couche, les phosphates étant les seuls composés de l'étude à permettre la formation d'une couche protectrice épaisse. La viscosité ne semble en revanche pas être la cause majeure des comportements au feu des composites PBT-ZiSiP-10% et PBT-ZgpMAPC1-10%, pour lesquels l'action même des composés phosphorés semble être principalement mise en jeu. Pour le composite contenant la silice ZiSiP, le taux de phosphore, ainsi que la présence potentielle d'un réseau d'alcoxysilane condensé, pourraient être à l'origine de la consolidation de la couche protectrice. Pour la silice ZgpMAPC1, le taux de charges plus élevé, ainsi que le mécanisme de dégradation du pMAPC1 pouvant engendrer une consolidation du résidu, seraient à l'origine du comportement au feu du composite.

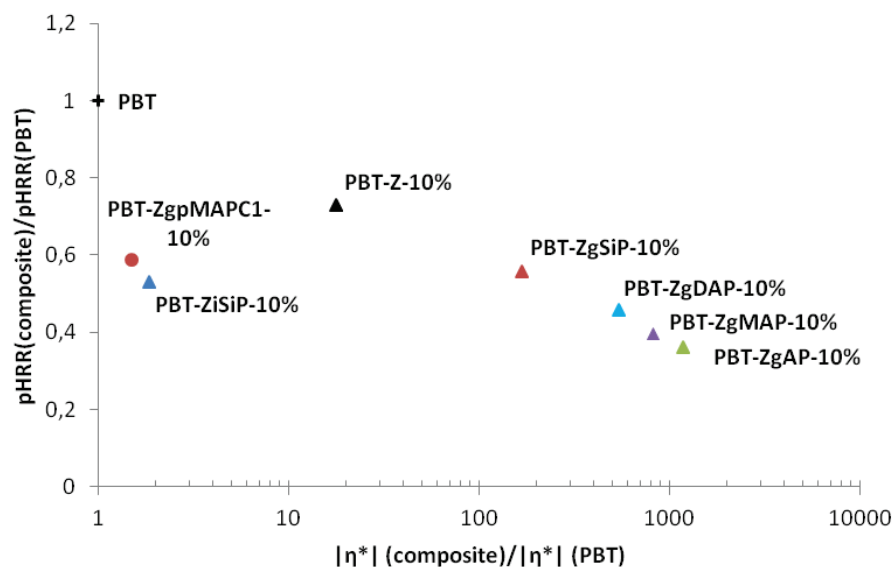


Figure IV- 44 : Variation de pHRR normalisé en fonction de la viscosité normalisée pour toutes les formulations à base de PBT.

Il a par ailleurs été mis en exergue que dans cette matrice, une multitude de paramètres (viscosité, taux de charges, taux de phosphore, taux de char, taux de résidu et nature du retardateur de flamme) peuvent être étroitement liés et avoir une influence sur le comportement au feu du PBT, en agissant principalement sur la phase condensée. En effet, il semble également y avoir une relation entre diminution du pHRR et quantité résidu formé avant thermo-oxydation. Les résultats ont de plus laissé apparaître que la viscosité pourrait, en plus de son action de barrière rhéologique, favoriser la formation du char. La question se pose par ailleurs sur la méthodologie à adopter pour rendre compte d'un réel charbonnement des matériaux (faudrait-il interrompre les essais avant extinction totale de la flamme et ainsi avant thermo-oxydation du char ?).

Les résultats obtenus pour cette matrice sont très encourageants au vu des faibles taux de charges et surtout des faibles taux de phosphore incorporés au sein du PBT. La modification de silice pour l'amélioration du comportement au feu de ce polyester est donc une alternative envisageable en vue du remplacement des composés halogénés. Ceci n'est pas le cas pour PP, pour lequel, dans nos conditions, l'ajout de silices modifiées engendrait globalement des diminutions de la viscosité en comparaison au composite PP-Z-10%, entraînant alors des baisses de propriétés au feu. Les différences de comportement de ces deux matrices sont probablement dues au fait que le PBT est une matrice qui charbonne elle-même, contrairement au PP, le phosphore n'ayant alors pas d'action ignifugeante notable.

VI. Références

- [1] Bartholome C, Beyou E, Bourgeat-Lami E, Cassagnau P, Chaumont P, David L, et al. Viscoelastic properties and morphological characterization of silica/polystyrene nanocomposites synthesized by nitroxide-mediated polymerization. *Polymer*. 2005;46:9965-73.
- [2] Kim JY. The Effect of Carbon Nanotube on the Physical Properties of Poly(butylene terephthalate) Nanocomposite by Simple Melt Blending. *J Appl Polym Sci*. 2009;112:2589-600.
- [3] Nazare S, Hull TR, Biswas B, Samyn F, Bourbigot S, Jama C, et al. Study of the Relationship Between Flammability and Melt Rheological Properties of Flame-Retarded Poly(Butylene Terephthalate) Containing Nanoclays. *Fire Retardancy of Polymers: New Strategies and Mechanisms*. Cambridge: Royal Soc Chemistry; 2009. p. 168-83.
- [4] Arii T, Masuda Y. The effect of humidity on thermal decomposition of terephthalate polyester. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2004;71:525-36.
- [5] Lyon RE, Janssens ML. *Polymer Flammability*. 2005.
- [6] Gallo E, Braun U, Scharrel B, Russo P, Acierno D. Halogen-free flame retarded poly(butylene terephthalate) (PBT) using metal oxides/PBT nanocomposites in combination with aluminium phosphinate. *Polym Degrad Stabil*. 2009;94:1245-53.
- [7] Balabanovich AI, Engelmann J. Fire retardant and charring effect of poly(sulfonyldiphenylene phenylphosphonate) in poly(butylene terephthalate). *Polym Degrad Stabil*. 2003;79:85-92.
- [8] Bian J, Lin HL, He FX, Wang L, Wei XW, Chang IT, et al. Processing and assessment of high-performance poly(butylene terephthalate) nanocomposites reinforced with microwave exfoliated graphite oxide nanosheets. *European Polymer Journal*. 2013;49:1406-23.
- [9] Massa A, Scettri A, Contessa S, Bugatti V, Concilio S, Iannelli P. New catalyst for the synthesis of poly(butylene terephthalate) with high thermo-oxidative stability. *J Appl Polym Sci*. 2007;104:3071-6.
- [10] Palza H, Vergara R, Zapata P. Improving the Thermal Behavior of Poly(propylene) by Addition of Spherical Silica Nanoparticles. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2010;295:899-905.
- [11] Kashiwagi T, Gilman JW, Butler KM, Harris RH, Shields JR, Asano A. Flame retardant mechanism of silica gel/silica. *Fire Mater*. 2000;24:277-89.
- [12] Yao X, Tian X, Zhang X, Zheng K, Zheng J, Wang R, et al. Preparation and characterization of poly(butylene terephthalate)/silica nanocomposites. *Polymer Engineering & Science*. 2009;49:799-807.
- [13] Kashiwagi T, Shields JR, Harris RH, Davis RD. Flame-retardant mechanism of silica: Effects of resin molecular weight. *J Appl Polym Sci*. 2003;87:1541-53.
- [14] Scharrel B, Hull TR. Development of fire-retarded materials—Interpretation of cone calorimeter data. *Fire Mater*. 2007;31:327-54.
- [15] Jie H, Ke H, Wenjie Q, Zibin Z. Process analysis of depolymerization polybutylene terephthalate in supercritical methanol. *Polym Degrad Stabil*. 2006;91:2527-31.

- [16] Pan Z, Shi Y, Liu L, Jin Z. Depolymerization of poly(butylene terephthalate) in sub- and supercritical ethanol in a fused silica capillary reactor or autoclave reactor. *Polym Degrad Stabil.* 2013;98:1287-92.
- [17] Shibata M, Masuda T, Yosomiya R, Ling-Hui M. Depolymerization of poly(butylene terephthalate) using high-temperature and high-pressure methanol. *J Appl Polym Sci.* 2000;77:3228-33.
- [18] Yang J, Huang J, Chyu MK, Wang Q-M, Xiong D, Zhu Z. Degradation of poly(butylene terephthalate) in different supercritical alcohol solvents. *J Appl Polym Sci.* 2010;116:2269-74.
- [19] Van Nieuwenhuyse P. Synthèse de nouveaux ignifugeants par génération in situ de charge inorganique à base de phosphore en matrice polymère fondu.: Université Claude Bernard Lyon 1; 2008.
- [20] Bonnet J. Nouvelles voies de modification chimique des EVA par réactions d'hydrosilylation ou de transesterification : applications potentielles pour l'ignifugation: Université Claude Bernard Lyon 1; 2011.
- [21] Dorez G. Formulation et comportement au feu de composites biosourcés: Université de Montpellier 2; 2013.
- [22] Vahabi H, Ferry L, Longuet C, Sonnier R, Negrell-Guirao C, David G, et al. Theoretical and empirical approaches to understanding the effect of phosphonate groups on the thermal degradation for two chemically modified PMMA. *European Polymer Journal.* 2012;48:604-12.

CHAPITRE V : Vers une industrialisation ?

Sommaire

I. Les formulations à base de polypropylène.....	205
I.1. Mise en œuvre à l'échelle industrielle des formulations à base de PP	205
I.1.1. Introduction des charges en tête d'extrudeuse	205
I.1.2. Introduction des charges dans le fondu.....	206
I.2. Influence de la mise en œuvre sur le comportement au feu des formulations PP/silice	206
I.3. Effet de l'ajout d'un ignifugeant industriel.....	212
I.3.1. Formulations PP/silices et solutions ignifugeantes industrielles	212
I.3.2. Formulations PP/silice et ignifugeant actuel	217
I.4. Conclusion.....	219
II. Formulations à base de polybutylène téréphtalate : influence du noir de carbone	219
II.1. Influence du noir de carbone sur le comportement rhéologique	220
II.2. Influence du noir de carbone sur le comportement au feu du PBT	221
II.3. Conclusion.....	224
III. Conclusion	225
IV. Références.....	225

Le but de ce chapitre est, d'une part, d'évaluer la processabilité de composites préparés à partir des silices fournies par Solvay sur outil industriel (seul le PP sera étudié). D'autre part, l'objectif est de positionner les formulations les plus performantes des chapitres III et IV, vis-à-vis de solutions à base de retardateurs de flamme commerciaux proposées par les différents partenaires industriels du projet SYRIMAP II pour l'amélioration du comportement au feu du polypropylène et du polybutylène téréphtalate.

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de formulations à base de PP. Pour cela, la société Addiplast a préparé des composites PP/silice selon ses propres techniques de compoundage. Nous pourrions ainsi étudier l'influence de l'outil de mise en œuvre des matériaux sur le comportement au feu du PP. Ce partenaire a également élaboré par voie additive, des matériaux PP/silice/retardateur de flamme (RF proposé par Addiplast dont la composition exacte est confidentielle). Ces nouvelles formulations nous permettront de savoir si l'introduction d'un faible taux d'additifs dans le PP (10%_m, comme établi dans le cahier des charges) est une solution envisageable pour répondre aux contraintes d'ignifugation industrielles.

En ce qui concerne le PBT, la matrice actuellement utilisée par la société Erce plasturgie contient du noir de carbone. Nous verrons donc, dans une dernière partie, quelle peut être l'influence de ce noir de carbone sur le comportement au feu du PBT et des composites PBT/silice.

I. Les formulations à base de polypropylène

I.1. Mise en œuvre à l'échelle industrielle des formulations à base de PP

I.1.1. Introduction des charges en tête d'extrudeuse

Différentes formulations ont été réalisées par la société Addiplast à l'aide d'une extrudeuse de type Coperion MC ZSK26 avec L=40D, avec une vitesse de rotation des vis de 400 tr/min. Le profil de température est indiqué dans le Tableau V- 1.

Tableau V- 1 : Profil de température utilisé pour la mise en œuvre des composites préparés par Addiplast.

Zone	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9	Z10	Z11
T (°C)	-	220	220	220	220	220	220	220	220	230	230

L'introduction des charges s'est faite à l'aide d'une trémie en tête d'extrudeuse, après prémélangeage manuel de celles-ci avec le polypropylène. Les compositions des formulations réalisées par cette technique de mise en œuvre sont données dans le Tableau V- 2.

Tableau V- 2 : Compositions (%m) des formulations Addiplast : introduction des silices en tête d'extrudeuse.

	PP	Silice T	Silice Z	rfA
PP-T-10% Entrée	90	10		
PP-Z-10% Entrée	90		10	
PP-T-rfA	90	5		5
PP-Z-rfA	90	5		5

Notons que les formulations PP-T-rfA et PP-Z-rfA sont les formulations contenant le retardateur de flamme (rfA) proposé par Addiplast pour ignifuger le PP. Ce retardateur de flamme est principalement composé de phosphinates et contient 32%*m* de phosphore et 2,8%*m* de brome. Les formulations ignifugées contiennent alors environ 1,6%*m* de phosphore, soit plus de 6 fois plus que le composite ignifugé pour lequel nous obtenons le meilleur comportement au feu, à savoir PP-ZgMAP-10% (Cf. Chapitre III).

I.1.2. Introduction des charges dans le fondu

Addiplast a également procédé à la mise en œuvre de la formulation PP-Z-10% Fondu, pour laquelle les charges (silice Z) ont été introduites dans l'extrudeuse à l'aide d'un gaveur positionné en zone 6 (Cf. Tableau V- 1). Les 10%*m* de silice sont alors incorporés au sein du polymère une fois celui-ci fondu.

I.2. Influence de la mise en œuvre sur le comportement au feu des formulations PP/silice

Dans ce paragraphe, les courbes thermogravimétriques ne sont pas représentées. En effet, pour toutes ces formulations réalisées par le partenaire industriel, l'ajout de silice engendre une amélioration de la stabilité thermique tout à fait comparable à ce que nous avons pu observer dans le chapitre III, à savoir une augmentation de la température au maximum de la vitesse de dégradation d'environ 10°C sous hélium et 60°C sous air. Les taux de charges réellement incorporés dans la matrice ont été mesurés par ATG sous air et sont donnés dans le Tableau V- 3. Ces taux de charges sont tous légèrement inférieurs au taux visé (10%*m*). Comme nous pouvons le constater, la différence entre le taux de charges et le taux de résidus mesurés sous hélium est très faible, ce qui signifie que l'ajout de silice ne permet pas la formation du char, comme nous avons pu le voir dans le chapitre III. Il est à noter que l'ajout de la silice Z dans le polymère déjà fondu ne permet pas d'atteindre des taux de charges aussi importants que lorsque celle-ci est introduite dans l'extrudeuse en même temps que le PP. En effet, le taux de silice s'élève à 6,9%*m* dans le cas de PP-Z-10% Fondu, contre 8,2%*m* pour PP-Z-10% Entrée et PP-Z-10%. De même, avec la silice T, nous

pouvons constater qu'avec nos conditions de mise en œuvre, le taux de charges incorporés dans le PP est légèrement plus faible que dans les conditions utilisées par Addiplast.

Tableau V- 3 : Taux de résidus et taux de charges des composites PP/silices mesurés par ATG.

	Taux de résidus (%m sous He)	Taux de charges (%m sous air)
PP	-	-
PP-Z-10%	8,2	8,2
PP-Z-10% Entrée	9,0	8,2
PP-Z-10% Fondu	6,8	6,9
PP-T-10%	7,7	8,0
PP-T-10% Entrée	9,1	9,0

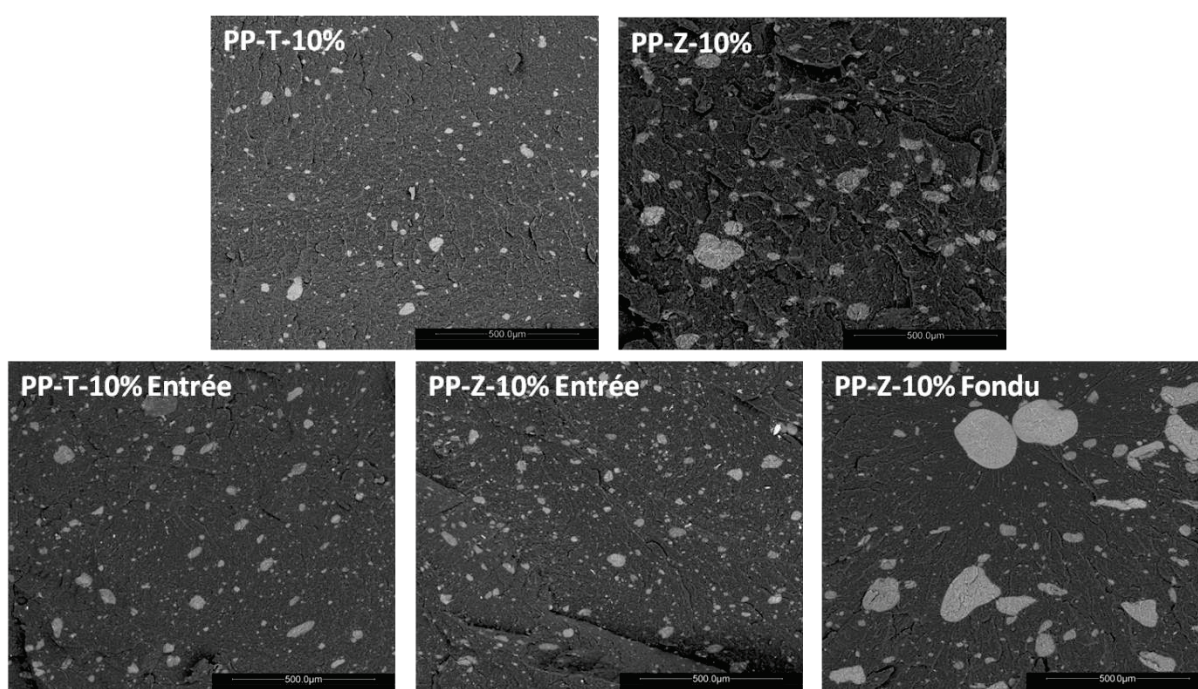


Figure V- 1 : Clichés MEB des formulations PP-T-10% et PP-Z-10% du chapitre III et des composites PP/silice réalisés par Addiplast (échelle 500µm).

Les clichés MEB présentés Figure V- 1 montrent l'état de dispersion, à l'échelle micrométrique, des silices T et Z au sein du PP selon la technique de mise en œuvre utilisée. En ce qui concerne la silice Z, alors que la taille des agglomérats est moins importante pour le composite PP-Z-10% Entrée que pour PP-Z-10%, les microperles de silice ne semblent pas avoir été brisées lorsqu'elles sont introduites dans le polymère déjà fondu (PP-Z-10% Fondu). Pour ce qui est de la silice T, il semble que l'état de dispersion du composite PP-T-10% réalisé dans nos conditions soit similaire à celui du PP-T-10% Entrée formulé par Addiplast.

Les résultats obtenus au PCFC, présentés dans le Tableau V- 4, montrent que les pHRR des composites PP/silice se situent tous aux alentours de 900±50 W/g. Comme nous l'avons

expliqué dans le chapitre III, les résultats obtenus au PCFC sont causés par un effet de dilution de la matrice combustible par des charges inorganiques. Les différences ici observées sont donc dues aux différences de taux de charges contenus dans les composites (Tableau V- 3). Comme nous l'avons précisé dans les précédents chapitres, le microcalorimètre de combustion ne rend pas compte des effets physiques (comme les effets barrière par exemple), puisque les essais s'effectuent sur des échantillons de quelques milligrammes seulement. Il est donc logique de ne pas observer de différence entre les échantillons puisqu'ils sont tous approximativement de même composition et que le PCFC ne révèle pas les effets de la morphologie. Contrairement à ce qui est observé en ATG, les températures au pHRR obtenues au PCFC pour les formulations d'Addipast sont inférieures de 5°C à 8°C à celles obtenues pour PP-Z-10% et PP-T-10%. Ceci est toutefois dans le domaine des incertitudes de mesures.

Tableau V- 4 : Grandeurs caractéristiques du comportement au feu des composites PP/silices réalisés par Addiplast obtenues au PCFC, ainsi que des matériaux PP, PP-Z-10% et PP-T-10% décrits dans le chapitre III.

	pHRR (W/g)	T (°C)	THR (kJ/g)
PP	1045	474	41,2
PP-Z-10%	848	477	35,7
PP-Z-10% Entrée	922	472	36,4
PP-Z-10% Fondu	951	471	35,7
PP-T-10%	856	479	36,1
PP-T-10% Entrée	901	471	35,7

Les résultats de l'étude du comportement au feu obtenus au cône calorimètre (Figure V- 2 et Tableau V- 5) pour des échantillons plus massifs montrent que, bien que la mise en œuvre n'ait pas une grande influence sur les valeurs de pHRR, THR ou EHC, elle semble avoir un impact sur le temps d'ignition et l'allure des courbes de HRR. En effet, le composite PP-Z-10% Fondu présente un TTI de 20 secondes, contre 28 secondes pour PP-Z-10% Entrée. Globalement toutes les courbes sont relativement voisines, mais nous pouvons tout de même constater qu'après ignition, la combustion est stabilisée pour PP-Z-10% Fondu, alors que pour PP-Z-10% Entrée, le HRR continue d'augmenter progressivement. Pour ce qui est des composites PP/silice T non traitée, la formulation PP-T-10% Entrée retarde l'ignition de 5 secondes par rapport au PP-T-10%. Après ignition (Figure V- 2 b.), le HRR continue d'augmenter progressivement pour les deux formulations.

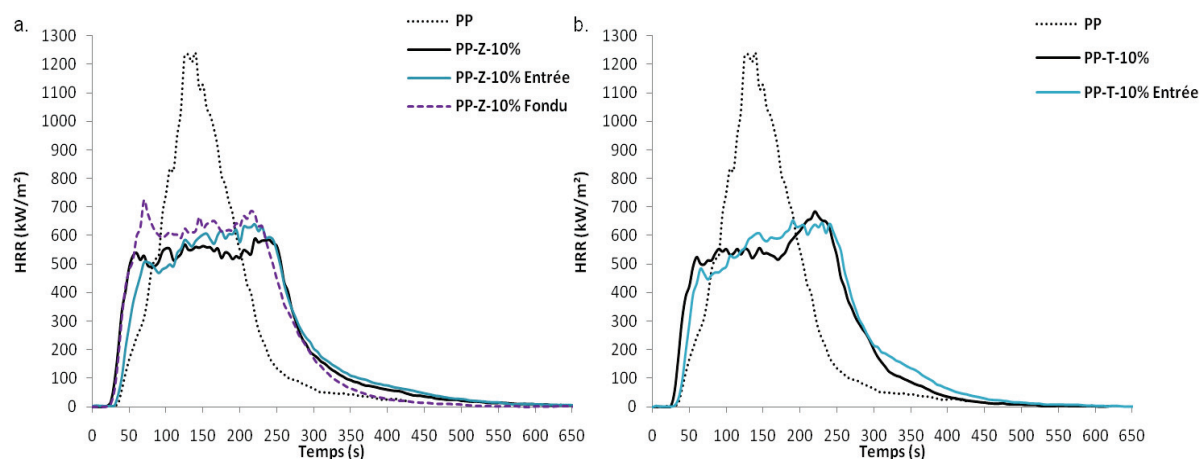


Figure V- 2 : Comportement au feu des composites PP/silices réalisés par Addiplast, et des matériaux PP, PP-Z-10% et PP-T-10% du chapitre III.

Tableau V- 5 : Grandeurs caractéristiques du comportement au feu des composites PP/silices réalisés par Addiplast obtenues au cône calorimètre, et comparées aux matériaux PP, PP-Z-10% et PP-T-10% décrits dans le chapitre III.

	TTI (s)	pHRR (kW/m ²)	THR (kJ/g)	Résidu (%m)	EHC (kJ/g)
PP	31	1214	40,2	0,16	40,3
PP-Z-10%	18	607	37,2	7,4	40,1
PP-Z-10% Entrée	28	650	36,0	11,1	40,5
PP-Z-10% Fondu	20	709	36,0	10,2	40,1
PP-T-10%	22	662	37,4	6,6	40,0
PP-T-10% Entrée	27	656	35,6	10,3	39,7

Comme le montre la Figure V- 3, les pHRR de toutes les formulations PP/silice sont du même ordre de grandeur (environ 650 ± 50 kW/m²).

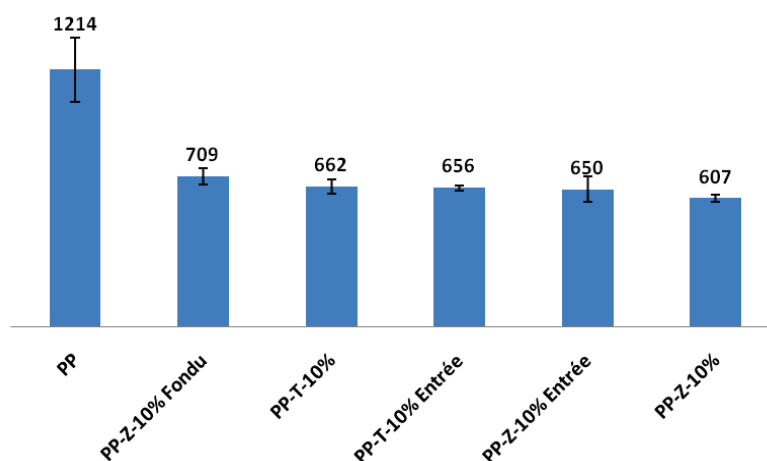


Figure V- 3 : Pics de débit calorifique des composites PP/silice réalisés par Addiplast, et comparés aux matériaux PP, PP-Z-10% et PP-T-10% décrits dans le chapitre III.

Les différences observées sur les valeurs de pHRR sont expliquées par les différences de taux de charges contenues dans les composites, comme l'illustre la Figure V- 4. En effet,

nous pouvons voir que le pHRR de PP-Z-10% Fondu (709 kW/m²) est plus élevé que pour les autres composites PP/silice Z (avec 607 kW/m² pour PP-Z-10% et 650 kW/m² pour PP-Z-10% Entrée) puisque ce composite ne contient que 6,9%_m de silice, contre 8,2%_m pour les autres formulations. Ceci reste toutefois dans le domaine de l'incertitude de mesure. Les taux de résidus obtenus au cône calorimètre après combustion des échantillons sont en outre du même ordre de grandeur que ceux mesurés en ATG sous hélium et sous air, ce qui indique que les silices n'ont pas favorisé la création d'un char.

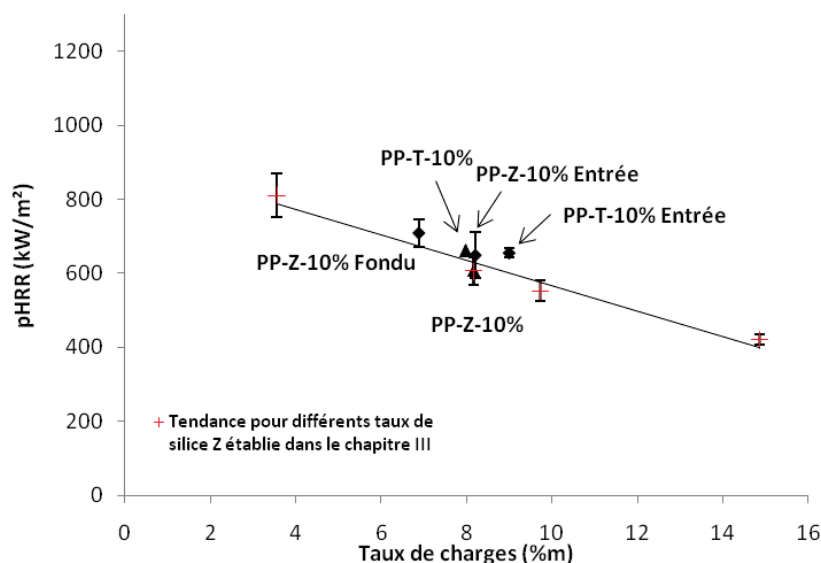


Figure V- 4 : Variation du pHRR en fonction du taux de charges réel pour les composites PP/silice.

Le graphique R1/R2, présenté Figure V- 5, montre, comme nous l'avons vu dans le chapitre III, que les silices provoquent un changement du comportement au feu du PP en créant un effet barrière aux transferts de chaleur et de masse lors de la combustion des matériaux. La viscosité a de nouveau probablement un rôle dans la création de ces effets barrières (comme nous le présenterons dans la suite avec la Figure V- 11). En effet, l'étude du comportement rhéologique de ces matériaux (non présentée ici) s'est révélée tout à fait semblable à ce que nous avons observé dans le chapitre III, avec toutefois une viscosité de PP-Z-10% Fondu plus faible (de moins d'une décade) que pour les autres composites PP/silice Z, ce qui est probablement dû à la présence de plus gros agglomérats et à un taux de charges plus faible.

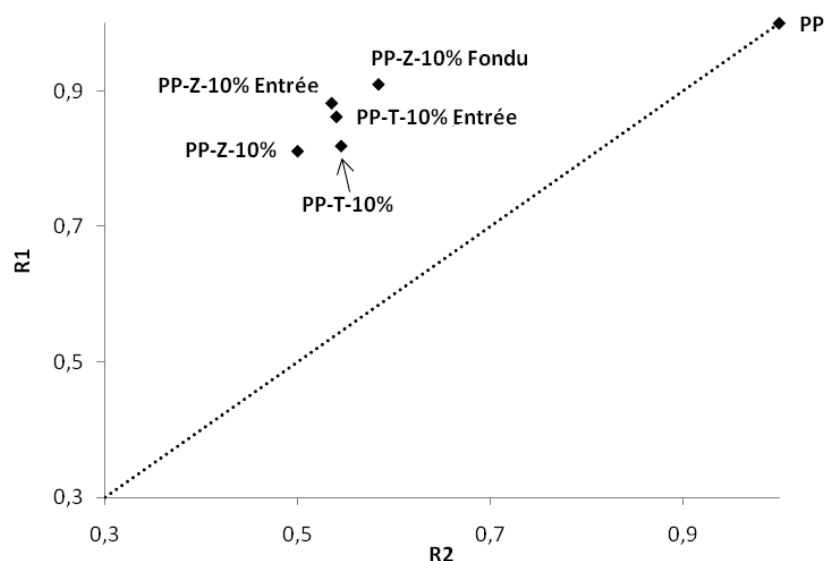


Figure V- 5 : Graphique R1/R2 des composites PP/silice.

L'aspect des résidus obtenus par cône calorimétrie des composites PP/silice est présenté Figure V- 6. La structuration des charges, qui recouvre toute la surface des échantillons lors de la combustion des composites, est semblable à ce que nous avons pu observer dans le chapitre III pour les formulations PP-Z-5%, PP-Z-10% et PP-T-10%. En effet, le taux de charges semble avoir un impact sur l'aspect des résidus. A plus faible taux de silices (PP-Z-5% et PP-Z-10% Fondu), les charges forment une fine couche de silice peu cohésive à la surface de l'échantillon. Lorsque le taux de silices augmente (PP-Z-10%, PP-T-10% en parallèle de PP-Z-10% Entrée et PP-T-10% Entrée) les charges s'organisent sur toute l'épaisseur et toute la surface du matériau, sous forme d'îlots de silices cohésives.



Figure V- 6 : Clichés photographiques des résidus obtenus après combustion au cône calorimètre des composites PP/silice réalisés par Addiplast.

La mise en œuvre des matériaux ne semble donc pas avoir d'incidence majeure sur le comportement au feu des composites, les différences étant principalement dues aux

différents taux de charges. La préparation des composites PP contenant de la silice est donc transposable à l'échelle industrielle.

I.3. Effet de l'ajout d'un ignifugeant industriel

Pour ce paragraphe, le comportement des formulations ignifugées par les partenaires industriels est comparé à celui des formulations (à taux de charges équivalents) que nous avons étudiées dans le chapitre III, à savoir PP/silices non traitées et PP-ZgMAP-10%. Cette dernière formulation, qui est celle pour laquelle l'incorporation d'une silice modifiée a permis d'obtenir le meilleur comportement au feu, nous permettra de situer nos systèmes ignifugés par rapport à ceux proposés par Addiplast à des taux équivalents.

I.3.1. Formulations PP/silices et solutions ignifugeantes industrielles

Dans cette partie, seuls les résultats obtenus au cône calorimètre sont détaillés, car c'est avec cet appareil que les différences les plus significatives ont été observées. A titre d'indication, les résultats des analyses thermogravimétriques et par microcalorimétrie de combustion sont présentés en Annexe 5 et ne montrent pas de différences significatives avec les composites précédemment étudiés (PP-Z-10%, PP-T-10% et PP-ZgMAP-10%).

Les taux de résidus et de charges mesurés par ATG sont tout de même présentés dans le Tableau V- 6 car ils permettent de constater que l'ajout de rfA n'a pas permis la création significative d'un char stable.

Tableau V- 6 : Taux de résidus et de charges des composites ignifugés PP/silice/rfA mesurés par ATG.

	Taux de résidus (%m sous He)	Taux de charges (%m sous air)
PP	-	-
PP-Z-10%	8,2	8,2
PP-ZgMAP-10%	7,0	6,5
PP-Z-rfA	7,1	6,4
PP-T-10%	7,7	8,0
PP-T-rfA	10,0	8,7

L'étude du comportement au feu de ces composites ignifugés est réalisée d'après les courbes (Figure V- 7) obtenues par cône calorimétrie à 50kW/m². D'après l'allure de ces courbes, l'ajout simultané de silice et du rfA n'a pas permis d'amplifier la diminution du pHRR ou d'engendrer un effet barrière supérieur aux mélanges contenant la silice non traitée ou ZgMAP. Nous constatons en outre que le mélange PP-T-rfA ne permet pas de stabiliser la dégradation contrairement aux autres composites.

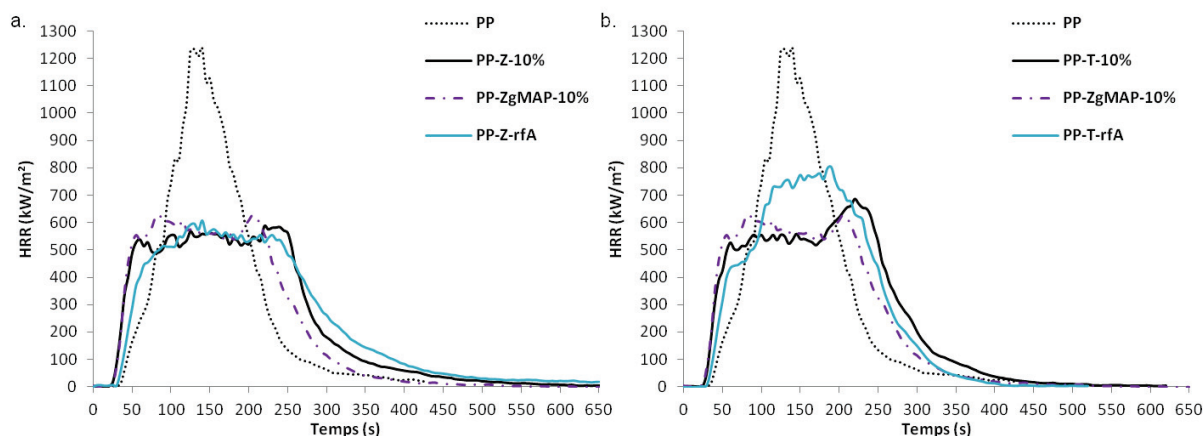


Figure V- 7 : Comportement au feu des composites ignifugés PP/silice/rfA réalisés par Addiplast, et des matériaux PP, PP-Z-10%, PP-T-10% et PP-ZgMAP-10% du chapitre III.

Le Tableau V- 7 présente les grandeurs caractéristiques du comportement au feu des composites ignifugés obtenues au cône calorimètre. Les résultats montrent que les trois formulations préparées à partir de silice Z (à savoir PP-Z-10%, PP-ZgMAP-10% et PP-Z-rfA), malgré des compositions très différentes, donnent les mêmes pHRR (environ 610 kW/m²). En ce qui concerne les formulations contenant la silice T, nous pouvons constater que l'introduction de rfA a engendré une augmentation de 142 kW/m² par rapport PP-T-10%. Ceci est illustré par la Figure V- 8.

De la même manière que pour les composites PP-Z-10%, PP-T-10% et PP-ZgMAP-10% étudié dans le chapitre III, l'introduction du mélange silice/rfA a permis une diminution du THR de l'ordre du taux de charges introduit. Ce mélange silice/rfA a en outre permis une légère diminution de l'EHC (en raison de la présence du brome dans le rfA) mais ceci reste dans l'incertitude de mesure de l'appareil. Ces résultats indiquent que les changements de comportement au feu obtenus avec l'ajout de rfA sont principalement dus à des effets physiques en phase condensée. Le brome présent dans le rfA, ne semble pas permettre un effet inhibiteur de flamme conséquent.

Tableau V- 7 : Grandeurs caractéristiques du comportement au feu des composites ignifugés PP/silices/rf réalisés par Addiplast obtenues au cône calorimètre.

	TTI (s)	pHRR (kW/m ²)	THR (kJ/g)	Résidu (%m)	EHC (kJ/g)
PP	31	1214	40,2	0,16	40,3
PP-Z-10%	18	607	37,2	7,4	40,1
PP-ZgMAP-10%	21	611	36,2	6,7	38,8
PP-Z-rfA	27	618	36,4	7,8	39,5
PP-T-10%	22	662	37,4	6,6	40,0
PP-T-rfA	27	804	35,6	8,0	38,7

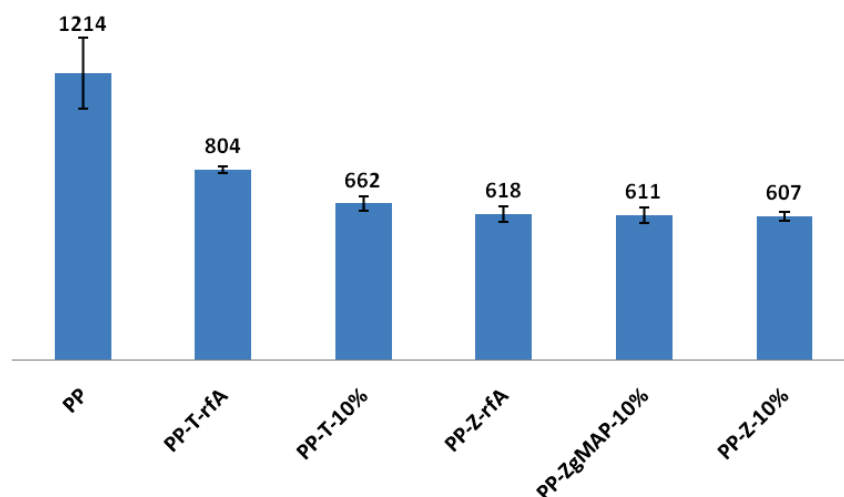


Figure V- 8 : Pics de débit calorifique des composites ignifugés PP/silice/rfA réalisés par Addiplast.

Tout comme dans le cas de la formulation PP-ZgMAP-10%, l'effet barrière engendré par le mélange silice Z/rfA semble être à l'origine des résultats observés au cône calorimètre. En effet, comme le montre le graphique R1/R2 de la Figure V- 9, c'est avec les formulations PP-ZgMAP-10% et PP-Z-rfA que les points sont les plus éloignés de la ligne R1=R2.

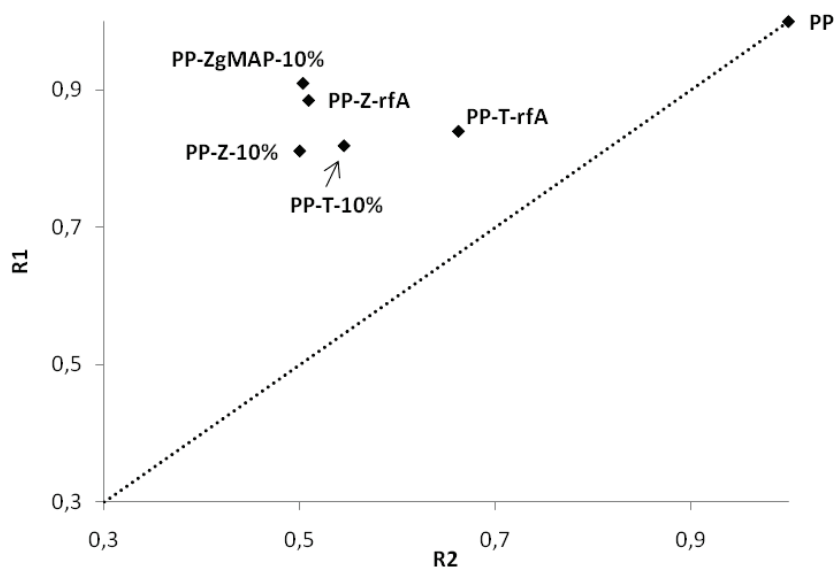


Figure V- 9 : Graphique R1/R2 des composites ignifugés PP/silice/rfA.

Les effets barrière ne semblent pas être uniquement dus à la quantité de charges contenue dans les composites puisque, comme l'illustre la Figure V- 10, avec des taux de charges plus faibles que pour toutes les autres formulations, les composites PP-Z-rfA et PP-ZgMAP-10% provoquent des diminutions de pHRR quasiment identiques à celle engendrée par la silice Z non traitée. En outre, pour PP-T-rfA, malgré un taux de charges plus important que pour les autres formulations, le pHRR est le plus élevé.

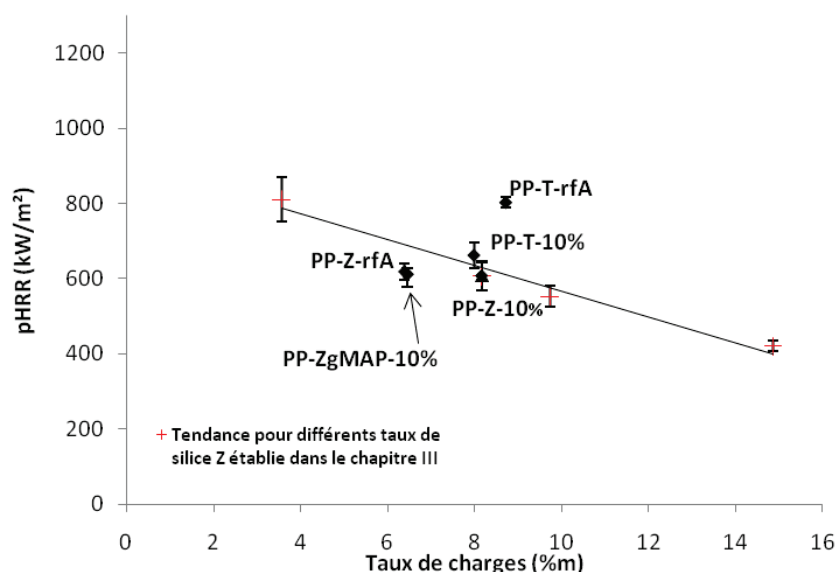


Figure V- 10 : Variation du pHRR en fonction du taux de charges réel pour les composites ignifugés PP/silice/rfA.

Il semble, d'après la Figure V- 11, que la viscosité puisse encore une fois être à l'origine des différences observées lors de la combustion des matériaux. Globalement, sauf pour la formulation PP-Z-rfA, les formulations présentant les plus faibles viscosités à basse fréquence sont aussi celles pour lesquelles les pHRR sont les plus élevés.

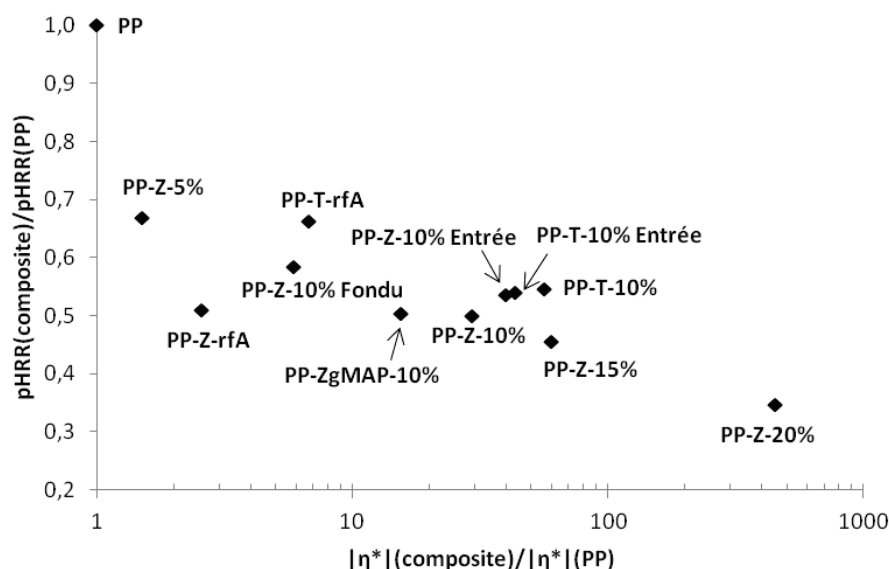


Figure V- 11 : Variation du pic de HRR normalisé en fonction de la viscosité normalisée des composites à base de PP réalisés par Addiplast et des composites décrits dans le chapitre III.

Comme le montre le Tableau V- 7, les taux de résidus obtenus après combustion des composites PP-Z-rfA et PP-T-rfA sont du même ordre de grandeur que ceux mesurés en ATG sous hélium et sous air, suggérant que les retardateurs de flamme n'ont pas permis la création d'un char stable. La Figure V- 12 illustre toutefois que la présence du rfA a tout de

même provoqué la formation d'un léger charbonnement, avec cette couleur noire caractéristique. De plus la structuration des résidus est plus homogène que lorsque l'on ajoute 10%_m de silices, puisqu'ici, il n'y a pas formation d'îlots. Il est donc probable que le rfA agisse principalement en phase condensée et participe alors à la structuration du résidu. Les mélanges silice/rfA, introduits à hauteur de 10%_m, semblent donc être plus propices à la formation d'une couche protectrice cohésive à la surface de l'échantillon. La légère différence de structuration que l'on observe entre PP-Z-rfA et PP-T-rfA est probablement à l'origine des différences de comportement au feu.

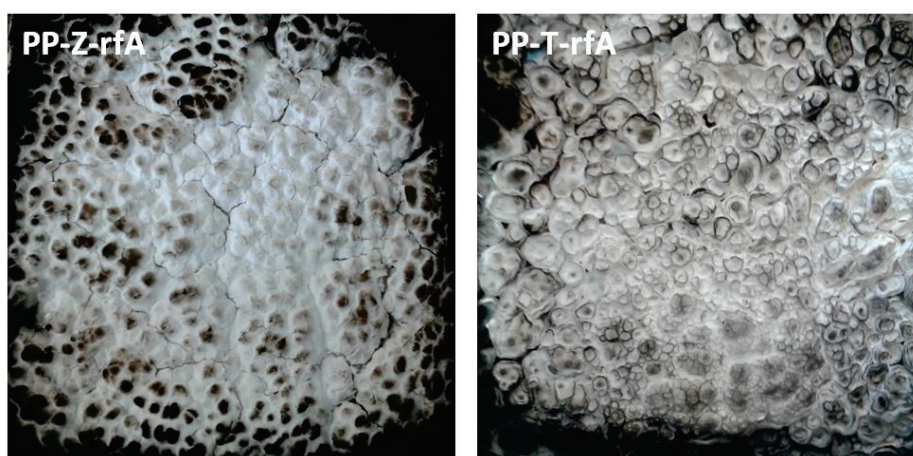


Figure V- 12 : Clichés photographiques des résidus obtenus après combustion au cône calorimètre des composites ignifugés PP/silice/rfA réalisés par Addiplast.

Les indices limites d'oxygène (LOI) ainsi que le classement UL-94 ont également été réalisés pour compléter les tests au feu des formulations réalisées par Addiplast. Comme nous pouvons le constater d'après le Tableau V- 8, l'ajout de silices, ainsi que leur association avec le rfA, ne permettent pas d'améliorer significativement le LOI, ni le classement UL-94 du PP, puisque celui-ci a un LOI de 17%_v et est non classé au test UL-94 [1]. D'après Li et al [2], il faut 40%_m d'AlPi pour atteindre un classement V1 et 50%_m pour un V0, ce qui peut expliquer nos résultats.

Tableau V- 8 : Résultats des tests LOI et UL-94 pour les formulations réalisées par Addiplast.

	LOI (% _v)	UL-94 (1,6 mm)
PP-T-10% Entrée	17	NC
PP-Z-10% Entrée	18	NC
PP-Z-10% Fondu	17	NC
PP-T-rfA	19	NC
PP-Z-rfA	18	NC

L'introduction d'environ 5%_m de silices associées à environ 5%_m de rfA n'a pas permis d'apporter de meilleurs résultats que ceux que nous avons pu obtenir avec l'ajout de silices non traitées ou l'ajout de silice ZgMAP. Les résultats obtenus avec PP-ZgMAP-10% sont

donc encourageants, puisqu'avec environ 6 fois moins de phosphore que dans PP-Z-rfA, la stabilisation de la combustion et la diminution du pHRR sont équivalentes. Nous sommes tout de même loin des objectifs industriels qui exigent, par exemple, un classement V0 et pouvons faire l'hypothèse que le PP-ZgMAP-10% serait non classé. Une fois encore, il semble que l'effet barrière, probablement favorisé par de plus fortes viscosités, soit à l'origine des différences de comportement au feu observées au cône calorimètre. La viscosité a probablement un rôle plus important au cône calorimètre que lors des tests de LOI ou UL-94 : les différentes techniques ne sont donc pas corrélées. Il est tout de même à noter que, lorsque les silices sont associées au rfA, les mécanismes engendrés sont sans doute plus complexes qu'un simple effet de viscosité. En effet, comme le montre l'aspect des résidus, le rfA semble avoir réagi en phase condensée lors de la combustion de chaque formulation. On peut alors se demander à quel niveau se situe cette action (réaction entre silices et rf, réaction entre rf et polymère) et l'étudier grâce à un examen plus poussé de la composition des résidus.

I.3.2. Formulations PP/silice et ignifugeant actuel

Une formulation, contenant 10%*m* de silice Z associée à 10%*m* de l'ignifugeant actuellement utilisé par Grosfillex (rfG), a également été réalisée (PP-Z-rfG). Cet ignifugeant est préparé par la société Clariant et contient des dérivés bromés, du trioxyde d'antimoine et des bases phosphates. Ce nouveau composite contient le taux de rfG ($\approx 10\%m$) qui est usuellement utilisé par Grosfillex pour l'ignifugation de ses formulations à base de PP et de fibres de verre. Elle va nous permettre d'estimer si le comportement au feu du PP peut être amélioré par un taux de rf plus important que ce qui a été étudié auparavant. Seuls les résultats obtenus au cône calorimètre sont présentés, puisque ce sont ceux qui nous permettent de mieux constater les changements de comportement au feu.

Comme l'illustrent les courbes représentées dans la Figure V- 13, l'ajout du mélange silice Z/rfG modifie le comportement au feu du PP. En effet, non seulement le pHRR est diminué de 53% par rapport au PP, mais l'allure de la courbe suggère que le mélange favorise l'effet barrière (l'EHC étant par ailleurs, comme pour le PP d'environ 40,2 kJ/g, indiquant que le rfA n'agit pas en phase gazeuse). Le comportement est tout de même moins intéressant que l'ajout de 20%*m* de silice Z non traitée, dont la diminution du débit calorifique et la stabilisation de la combustion sont plus importantes. Il faut noter qu'une formulation PP contenant 10%*m* de rfG a également été testée cône calorimètre. L'allure de la courbe de cette formulation (non représentée ici) est identique à celle de PP, avec toutefois un pHRR

plus faible d'environ 16% (soit 1018 kW/m²). Le rfG seul ne semble donc pas efficace pour modifier significativement le comportement au feu du PP.

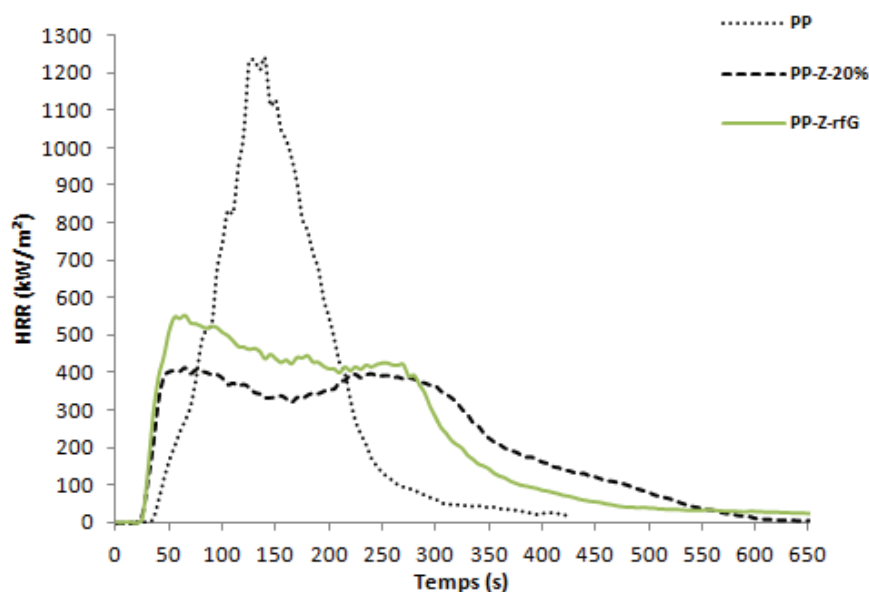


Figure V- 13 : Comportement au feu du composite ignifugé PP-Z-rfG comparé au PP-Z-20%.

La Figure V- 14 montre que malgré l'augmentation du taux d'additifs, et notamment du taux de retardateurs de flamme, le comportement au feu du PP-Z-rfG est tout à fait semblable aux composites PP-Z-10% et PP-Z-rfA avec un pHRR d'environ 600±30 kW/m².

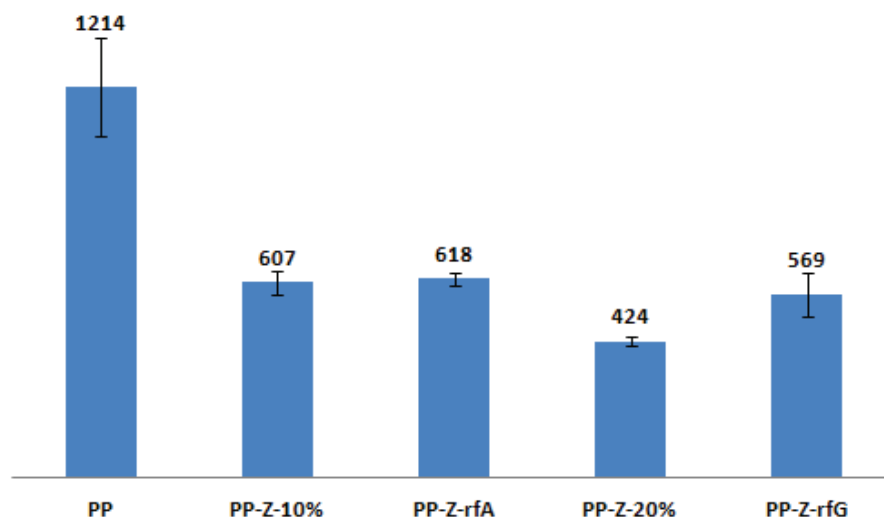


Figure V- 14 : Pics de débit calorifique du composite ignifugé PP-Z-rfG comparés à des composites à plus faibles taux d'additifs (PP-Z-10% et PP-Z-rfA), et au composite à taux d'additifs équivalent (PP-Z-20%).

I.4. Conclusion

La mise en œuvre des matériaux ne semble pas avoir d'influence majeure sur le comportement au feu des composites PP/silices. Lorsque les silices ne sont pas traitées, c'est le taux de charges qui engendre une modification du comportement au feu, elle-même causée par un effet barrière lié à la viscosité des composites.

Pour un taux de 10%_m d'additifs, l'introduction des mélanges silices/rf au sein du PP, via les techniques de mise en œuvre des sociétés Addiplast, n'a pas provoqué une nette évolution du comportement au feu du polymère, au regard de ce que nous avons obtenu avec les composites PP-Z-10% ou PP-ZgMAP-10% (malgré des taux de phosphore 6 fois plus importants). C'est également le cas lorsque le mélange silice Z/rfG est introduit à hauteur de 20%_m au sein du PP. Ces résultats montrent que, malgré des taux de phosphore plus importants avec les rf commerciaux, le comportement au feu du PP ne répond pas aux critères exigés par les industriels. Il semble donc important de trouver de réels agents de synergies à la silice et aux composés phosphorés afin d'apporter une cohésion à la couche protectrice formée durant la combustion des matériaux, qui semble être indispensable à l'amélioration des propriétés au feu du PP.

II. Formulations à base de polybutylène téréphtalate : influence du noir de carbone

La matrice PBT actuellement utilisée par la société Erce Plasturgie pour la mise en œuvre de ses matériaux contient du noir de carbone (PBTn), estimé à une hauteur de 1%_m. Le but de cette partie est donc d'évaluer quelle peut être l'influence de ce noir de carbone sur le comportement au feu du PBT et s'il peut y avoir d'éventuelles interactions avec la silice.

Pour cela trois nouvelles formulations ont été extrudées au laboratoire dans les mêmes conditions de mise en œuvre que le PBT (Cf. chapitre II). La composition des composites ainsi réalisés est présentée dans le Tableau V- 9. Le PBTn est le PBT Crastin ® S600F40 BK851.

Tableau V- 9 : Composition (%_m) des composites à base de PBTn.

	PBTn	Silice Z	Silice Z greffée MAP
PBTn	100		
PBTn-Z-10%	90	10	
PBTn-ZgMAP-10%	90		10

Les analyses thermogravimétriques ne sont pas reportées car elles ne mettent pas en lumière de modification de la stabilité thermique ou des mécanismes de décomposition des matériaux (Cf. Annexe 5).

II.1. Influence du noir de carbone sur le comportement rhéologique

Dans un premier temps, l'influence du noir de carbone sur les propriétés rhéologiques des composites a été estimée. Comme l'illustre la Figure V- 15, la présence de noir de carbone ne modifie pas les propriétés viscoélastiques du polymère puisque les courbes G' du PBT et du PBTn sont quasiment identiques, bien que la courbe du PBTn soit légèrement en dessous du PBT, ce qui peut être dû aux incertitudes de mesure. Le noir de carbone est peut être introduit en trop faible quantité pour induire une différence de viscosité. Le noir de carbone a toutefois une influence sur la viscosité des composites préparés à base de silices Z. Il permet une augmentation de la viscosité et du module de conservation à basse fréquence de plus d'une décade, suggérant la formation d'un réseau de particules plus dense que pour le PBT-Z-10%. La différence est moins flagrante lorsque les matrices contiennent la silice ZgMAP, qui formait déjà un réseau dense dans le PBT.

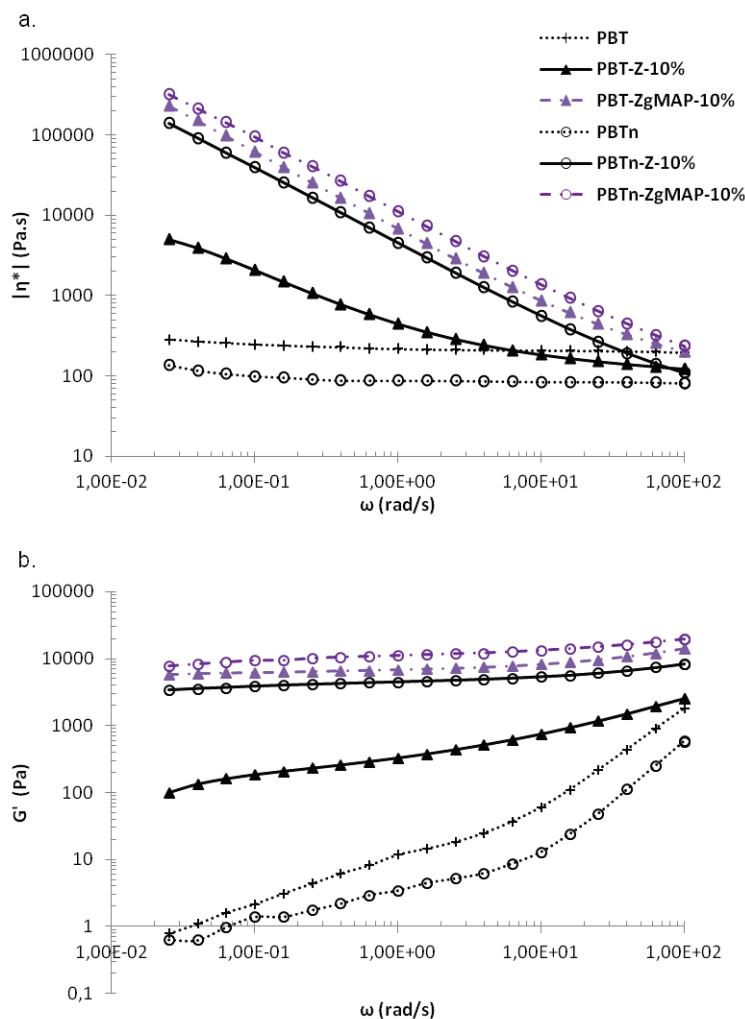


Figure V- 15 : Variation de la viscosité complexe (a) et du module de conservation (b) des formulations à base de PBTn et de celles à base de PBT.

II.2. Influence du noir de carbone sur le comportement au feu du PBT

Ici encore, seul le comportement au feu estimé par cône calorimétrie est décrit, puisque c'est avec cette technique que les changements de comportement au feu sont les mieux repérés dans le cas de nos formulations. La Figure V- 16 présente les courbes obtenues au cône calorimètre pour les matériaux à base de PBTn. Les allures sont les mêmes que celles que nous avons pu observer dans le chapitre IV. Alors que l'ajout de silice Z entraîne une diminution du pHRR d'environ 30% par rapport au PBTn, l'ajout de la silice ZgMAP engendre une réduction d'environ 52%, accompagnée d'un changement significatif de l'allure de la courbe, suggérant la formation d'une couche barrière.

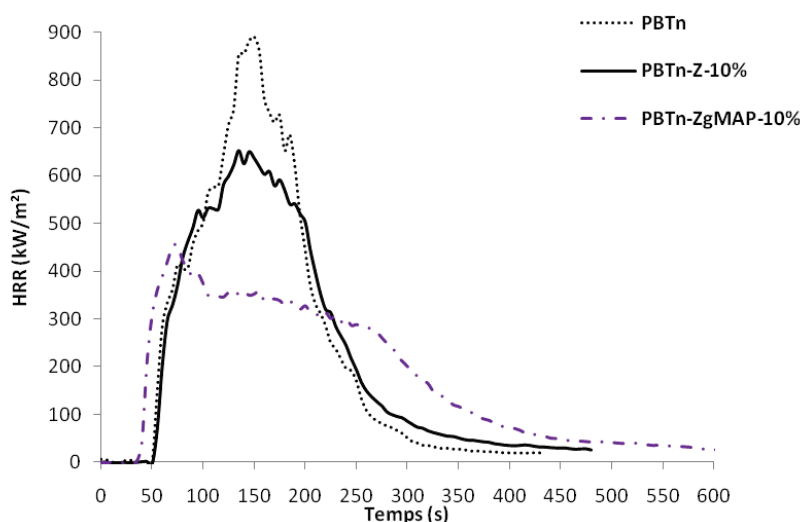


Figure V- 16 : Comportement au feu des formulations à base de PBTn.

Grâce à la Figure V- 17, les débits calorifiques de matériaux à base de PBT et de PBTn peuvent être comparés. Globalement les pHRR des composites contenant le noir de carbone sont plus faibles que pour les matériaux préparés à partir du PBT. La présence de noir de carbone induit une diminution des pHRR d'environ 25% dans le cas des matrices vierges et dans le cas des composites contenant la silice Z. La baisse est moins importante lorsque la silice ZgMAP est introduite dans les matrices, avec une diminution de 10% du pHRR lorsque le PBT contient le noir de carbone. L'effet du noir de carbone n'est donc pas aussi conséquent lorsqu'il est associé à la silice modifiée.

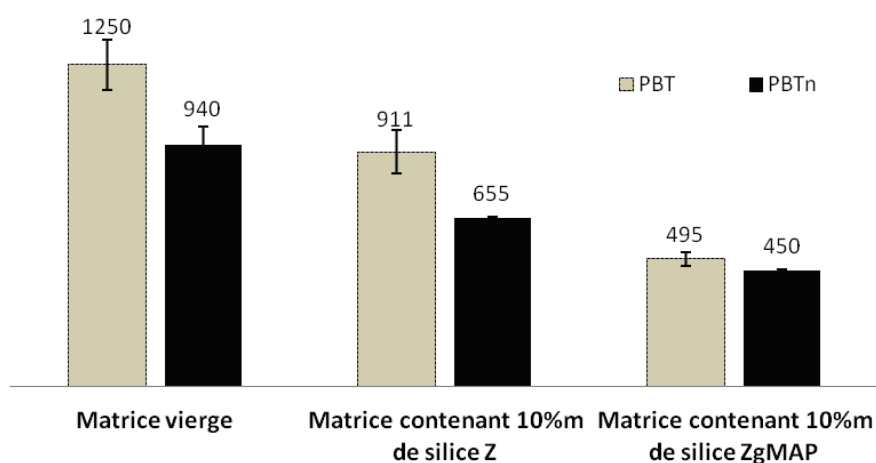


Figure V- 17 : Pics de débit calorifique des formulations à base de PBTn comparés au PBT.

La présence du noir de carbone semble avoir un effet bénéfique sur l'effet barrière, comme l'illustre le graphique R1/R2 (Figure V- 18), pour lequel R1 et R2 sont rapportés respectivement aux pHRR obtenus au PCFC et au cône calorimètre du PBT.

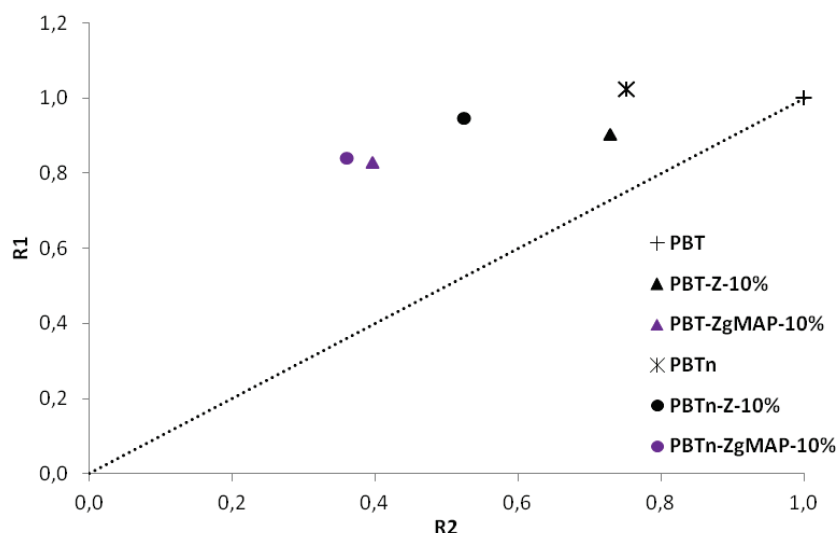


Figure V- 18 : Graphique R1/R2 des composites à base de PBTn et PBT.

Les différences de viscosités entre les composites, avec ou sans noir de carbone, peuvent être à l'origine de ces différences d'effets barrières. Une fois encore, la corrélation entre comportement au feu au cône calorimètre et viscosité à basse fréquence est confirmée par la Figure V- 19, hormis pour le PBTn pour lequel le pHRR est plus faible que le PBT vierge pour des viscosités comparables, ce qui est probablement dû aux incertitudes de mesures. Ce graphique met toutefois en évidence la synergie entre la silice et le noir de carbone. Cette synergie a déjà été observée dans le polyéthylène, dans lequel l'ajout de 3%*m* de silice et 5%*m* de noir de carbone permet la formation d'un réseau percolant capable de former une couche protectrice charbonnée dense créant un effet barrière et une diminution du pHRR de 80,7% [3].

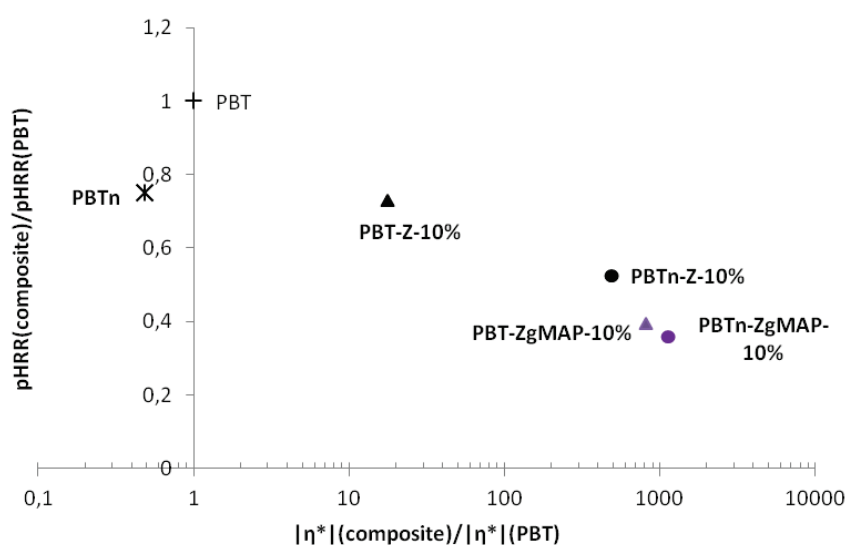


Figure V- 19 : Variation du pic de HRR normalisé en fonction de la viscosité complexe normalisée par rapport au PBT vierge des matériaux à base de PBT et PBTn.

La structure des résidus est tout à fait comparable à ce que l'on obtenait dans le chapitre IV. En effet, les clichés présentés Figure V- 20, permettent de constater la cohésion de la silice lors de la combustion du PBTn-Z-10%, et l'expansion de la couche protectrice sur toute la surface de l'échantillon pour le composite contenant la silice modifiée par le MAP.

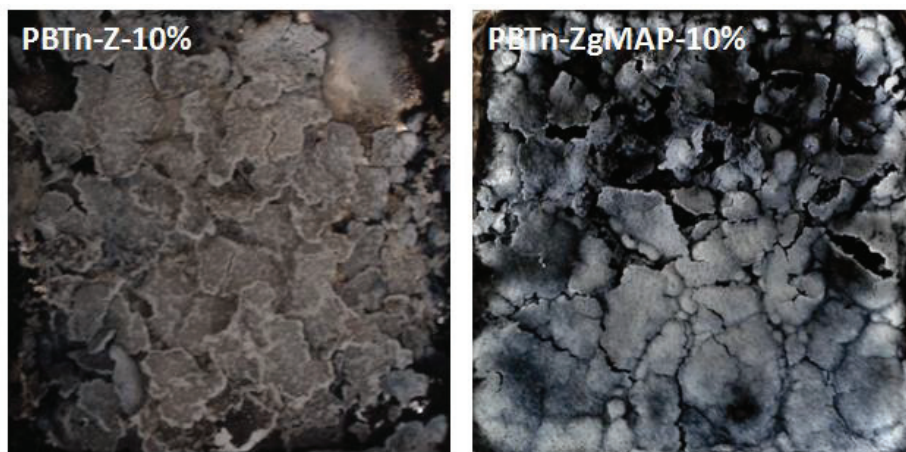


Figure V- 20 : Clichés photographiques des résidus obtenus après combustion au cône calorimètre des composites PBTn-Z-10% et PBTn-ZgMAP-10%.

II.3. Conclusion

Il semble que la présence de noir de carbone au sein de la matrice PBTn ait un effet bénéfique sur l'amélioration du comportement au feu du PBT. Il permet d'améliorer les effets barrière mis en jeu lors de la combustion des matériaux, qui semblent, ici encore, être liés à la viscosité (par un effet de barrière rhéologique en diminuant les transferts de chaleur et en favorisant l'accumulation d'une couche protectrice à la surface des échantillons) et la structuration d'une couche protectrice, particulièrement pour le composite PBT-Z-10%. L'augmentation de la viscosité est probablement due à une structuration des charges sous la forme d'un réseau, favorisée par la présence de noir de carbone. Au regard de ce que nous avons pu observer dans le chapitre IV., il est en outre probable que le char formé lors de la phase anaérobie agisse en synergie avec la viscosité pour permettre l'amélioration du comportement au feu des matériaux.

III. Conclusion

Comme nous l'avons exposé dans ce chapitre, l'étude des composites, préparés à base de PP et de PBT, a été menée de façon à évaluer l'intérêt de l'introduction de silices non traitées et silices modifiées pour des applications industrielles.

En ce qui concerne les formulations à base de PP, nous avons pu voir que les différentes techniques de mise en œuvre des matériaux contenant de la silice ne semblaient pas avoir d'incidence majeure sur le comportement au feu des composites. Par ailleurs, lorsque 10%_m des mélanges silice/rf sont incorporés à la matrice polypropylène, le comportement au feu des composites ignifugés, estimé grâce au LOI et au classement UL-94, est tout à fait comparable aux propriétés des composites PP/silices non traitées. Le comportement au feu évalué par cône calorimétrie est néanmoins globalement moins bon que pour les composites PP/silices non traitées ou PP-ZgMAP-10%, ce qui peut une fois de plus être corrélé avec les différences de viscosités observées. Seule l'association silice Z/rfA a permis une diminution du pHRR de l'ordre de ce que nous obtenons avec les formulations les plus efficaces à 10%_m de charges. L'introduction de rf en plus grande quantité (PP-Z-rfG) nous a permis de remarquer que le rfG n'est probablement pas un bon candidat pour agir en synergie avec la silice pour améliorer les propriétés au feu du PP à faible taux.

Pour ce qui est du PBT, nous avons constaté que la présence de noir de carbone au sein de la matrice peut avoir un effet bénéfique sur le comportement au feu du PBT, puisque globalement, toutes les formulations à base de PBTn présentent des débits calorifiques plus faibles que les formulations équivalentes à base de PBT. Les mécanismes mis en jeu dans l'amélioration des propriétés au feu de la matrice sont les mêmes que dans les précédents chapitres, à savoir, amélioration de l'effet barrière liée à la viscosité des matériaux et probablement à leur charbonnement, qui pourrait être consolidé par le noir de carbone.

IV. Références

- [1] Lyon RE, Janssens ML. Polymer Flammability. 2005.
- [2] Li H, Ning N, Zhang L, Wang Y, Liang W, Tian M. Different flame retardancy effects and mechanisms of aluminium phosphinate in PPO, TPU and PP. Polym Degrad Stabil. 2014;105:86-95.
- [3] Gong J, Niu R, Tian N, Chen XC, Wen X, Liu J, et al. Combination of fumed silica with carbon black for simultaneously improving the thermal stability, flame retardancy and mechanical properties of polyethylene. Polymer. 2014;55:2998-3007.

Conclusion Générale

Afin de répondre aux nouvelles exigences en termes d'ignifugation et de respect de notre environnement, les retardateurs de flamme halogénés et/ou à base d'antimoine se doivent d'être remplacés. Par ailleurs, les systèmes retardateurs de flamme sont actuellement utilisés à des taux qui conduisent à des difficultés de mise en œuvre, voire à la dégradation des propriétés mécaniques des matériaux. L'objectif de ce travail de thèse est alors d'introduire dans les polymères un faible taux de charges minérales vectrices de composés ignifugeants tels que des composés phosphorés ou azotés. Pour cela l'approche que nous avons envisagée dans ce projet consiste à introduire par extrusion des charges préformées fonctionnalisées ex-situ.

La synthèse bibliographique nous a permis de mettre en évidence les différents mécanismes mis en jeu lors de la dégradation des deux matrices utilisées dans notre étude, conduisant à la formation d'un léger résidu charbonné dans le cas du polybutylène téréphtalate contrairement au polypropylène. Elle a en outre révélée que, dans la plupart des études recensées visant à ignifuger le PP et le PBT sans ajout de composés halogénés, un minimum de 20%*m* d'additifs comprenant des charges minérales, des composés phosphorés et/ou azotés se doit d'être présent au sein des matrices pour atteindre des performances au feu jugées satisfaisantes. Peu d'études ont porté sur l'amélioration du comportement au feu des matériaux à l'aide de charges fonctionnalisées, et dans le cas plus particulier de la modification de silice, il est difficile de tirer des conclusions sur les taux de greffage et quantités minimum de phosphore à introduire via cette unique voie pour atteindre des propriétés au feu convenables. Enfin il a été montré que différents paramètres, tels que la viscosité du matériau, la nature des charges minérales ou encore leur état de dispersion, peuvent avoir une influence sur le comportement au feu des matériaux.

Dans notre approche, nous avons procédé à la modification de deux silices, la silice T micronisée et la silice Z sous forme de microperles. Il s'est avéré que de manière générale la silice sous forme de microperles était plus facile à mettre en œuvre et à modifier que la silice T. C'est pourquoi la majeure partie des traitements ont été réalisés sur la silice Z. Deux techniques de modification ont été réalisées : la première par greffage et la seconde par imprégnation, cette dernière visant à incorporer plus facilement des taux de composés retardateurs de flamme plus importants que par greffage. Différents composés phosphorés ont été choisis pour permettre l'introduction par « greffage » de différents taux de phosphore sur la silice : le SiP, qui permet d'introduire environ 1,4%*m* de phosphore ; l'AP, MAP et DAP qui permettent d'incorporer entre 2,5%*m* et 4,4%*m* de phosphore et enfin le pMAPC1, qui est un composé qui charbonne lui-même et donne 1,2%*m* d'élément phosphore sur la silice. Un composé azoté qui charbonne, le SiN (utilisé comme agent de synergie avec les composés phosphorés et de charbonnement pour le PP), a également été introduit sur la silice via le

protocole de greffage. Seuls les alcoxysilanes ont été imprégnés sur la silice Z par la société Solvay. La caractérisation de ces modifications a bien illustré la présence des composés ignifugeants en plus grande quantité sur la silice lorsqu'ils sont imprégnés (avec 5,1% de phosphore sur la silice imprégnée par le SiP et deux fois plus de SiN introduit sur la silice par imprégnation que par greffage).

Dans deux parties du manuscrit qui concernent l'ignifugation du PP et du PBT, nous avons discuté de l'influence, sur le comportement au feu, de l'introduction de silice non traitée ou modifiée. Pour les deux matrices, ce sont les analyses par cône calorimétrie qui ont été les plus révélatrices des changements de comportement au feu entre les matrices vierges et les composites. Les résultats ont montré que l'ajout de charges pouvait engendrer des modifications du temps d'ignition (TTI), à savoir une diminution de celui-ci avec l'introduction de silice non traitée par rapport aux TTI des matrices vierges. Suivant la modification des charges, le TTI peut également évoluer par rapport aux composites contenant la silice non traitée. Les résultats d'ATG sous air ne se sont pas révélés être l'explication de la différence de TTI, la stabilité thermique du PP étant améliorée par les charges (phénomène plus marqué avec les charges modifiées), alors que celle du PBT n'évolue pas avec l'introduction de silice quelle qu'elle soit. Le bullage des matériaux avant ignition s'est avéré être l'explication des différences observées sur ce temps d'ignition, avec une tendance à un échauffement plus rapide de la surface des échantillons lorsqu'il y a la formation de bulles. Il a été montré que l'apparition de ces bulles était favorisée par la présence d'eau mais il n'est pas à exclure que la viscosité des matériaux puisse avoir un rôle dans leur formation.

Pour ce qui est des performances au feu des matériaux (en termes de diminution de débit calorifique), l'amélioration la plus probante, dans le cas du PP, a été obtenue pour les composites préparés à partir de la silice non traitée. Dans ce cas, une diminution importante du pHRR (de 50% pour moins de 10% de charge) et une stabilisation du débit calorifique lors de la combustion ont été observées. Au contraire, en ce qui concerne le PBT, c'est bien avec l'introduction de silices Z modifiées par des composés phosphorés que le comportement au feu est le plus performant, en comparaison au PBT préparé à partir de la silice Z non traitée. C'est l'acide phosphorique qui s'est révélé être le candidat le plus adapté pour l'ignifugation du PBT via introduction de silice modifiée, avec une diminution du pic de débit calorifique d'approximativement 64% contre 27% pour le PBT-Z-10%. Que ce soit pour le PP ou pour le PBT, il a été mis en évidence que l'action de la silice s'effectue par voie physique en phase condensée via des phénomènes faisant intervenir plusieurs paramètres étroitement liés, à savoir le taux de charges, la nature de composé utilisé pour les traiter, le type de traitement lui-même, la dispersion de ces charges, la viscosité qu'elles confèrent aux composites mais également la capacité des matériaux à charbonner. L'importance de ces

paramètres sur l'amélioration du comportement au feu ne semble toutefois pas être la même selon la matrice, le PBT étant capable lui-même de charbonner contrairement au PP.

Dans le cas du PP, **c'est l'effet même de la viscosité qui semble expliquer les différences de comportement observées**. En effet, la viscosité, lorsqu'elle est élevée, peut promouvoir la formation d'une couche protectrice par accumulation de charges en surface des échantillons durant leur combustion, engendrant des diminutions de transferts gazeux et thermiques, transferts qui peuvent également être réduits par une limitation du bullage. Ce mode d'action spécifique des charges minérales a été appelé dans ce manuscrit effet « barrière rhéologique ». Même si le comportement rhéologique semble être la principale origine de l'amélioration du comportement au feu des composites PP/silices, dans le cas des silices traitées, les phénomènes mis en jeu sont légèrement plus complexes, le composé SiN étant par exemple capable d'améliorer la cohésion des charges qui constituent la couche protectrice. Globalement, il a été mis en exergue que les composés imprégnés, malgré des taux d'ignifugeants plus élevés, engendraient les moins bonnes propriétés au feu, en provoquant une baisse de la viscosité par rapport aux silices modifiées par greffage.

Pour ce qui est du PBT, la viscosité ne semble pas expliquer à elle seule le comportement des matériaux. En effet, nous avons montré que la quantité de phosphore peut agir en complément de la viscosité, en permettant la formation d'un résidu plus important lors de la phase anaérobie des essais réalisés au cône calorimètre. La formation de ce résidu, la cohésion de celui-ci ainsi que la capacité des composites à charbonner semble alors être un paramètre pertinent pour apporter des explications à l'amélioration du comportement au feu du PBT par les silices modifiées. C'est avec la silice greffée par l'AP (avec un taux de phosphore d'environ 0,2%_m dans le composite) que les effets barrière sont les plus importants, ce qui est alors dû à une viscosité élevée et à la capacité du composé phosphoré à favoriser l'expansion du résidu et à faire charbonner la matrice. Il est donc nécessaire de trouver un composé qui comme l'acide phosphorique greffé à la silice, permette à la fois de faire charbonner et d'augmenter la viscosité du polyester.

Enfin, nous avons pu constater dans l'étude de la processabilité de nos matériaux à une échelle industrielle, que la technique de mise en œuvre des composites PP/silice n'avait pas d'influence significative sur le comportement au feu du polymère. Par ailleurs, nous avons pu constater que 10%_m d'additifs contenant de la silice et un retardateur de flamme commercial n'étaient pas suffisants pour répondre aux exigences en termes notamment de classement UL-94. A plus fort taux d'additifs, le comportement au feu du composite PP/silice/rfG (où rfG est l'ignifugeant actuellement utilisé par la société Grosfillex) est proche du comportement d'un composite PP/silice non traitée contenant un taux de charges identiques. Les

retardateurs de flamme commerciaux proposés ne sont donc pas des agents pouvant agir en synergie avec la silice pour l'amélioration du comportement au feu du PP. Dans cette dernière partie, l'étude de l'influence du noir de carbone sur le comportement au feu du PBT a également été menée et a mis en évidence les effets bénéfiques de ce constituant sur le comportement au feu de la matrice. Nous avons supposé que les améliorations obtenues étaient liées à la structuration des charges de noir de carbone et silice entre elles, permettant globalement une augmentation de la viscosité et une amélioration des effets barrières.

Globalement, les propriétés obtenues sont bien en-deçà de ce qu'il est nécessaire pour répondre aux exigences des industriels, notamment pour le PP qui ne charbonne pas et dont l'introduction d'une quantité plus importante de phosphore ne favorise toujours pas son charbonnement (cette matrice ne contenant pas d'oxygène). Les taux d'additifs retardateurs de flamme et de phosphore sont donc probablement insuffisants ou nécessiteraient, pour le PP, d'être associés à d'autres composés, comme un agent de charbonnement, autre que celui testé dans cette étude.

Pour la suite de ce travail il serait donc intéressant d'essayer d'associer les silices modifiées à des agents de charbonnement efficaces dans le PP. Elles pourraient en outre être introduites dans les matériaux actuellement utilisés par les utilisateurs finaux qui contiennent des fibres de verre, puisque dans cette étude nous avons cherché à étudier les mécanismes dans des matrices contenant le moins d'additifs possibles. Enfin, il serait intéressant d'optimiser les protocoles de modification (en passant par un choix judicieux des composés ignifugeants) pour incorporer à la silice le plus de composés retardateurs de flamme possibles, sans que cela ne diminue les propriétés viscoélastiques du matériau dans lequel elles seront introduites. Par ailleurs, nous pourrions envisager de modifier d'autres charges telles que des charges lamellaires par exemple, qui sont déjà de bonnes candidates à l'amélioration du comportement du PP et du PBT.

Annexes

Sommaire

Annexe 1. Protocole de synthèse du pMAPC1	235
Annexe 2. Clichés MEB des silices ZgAP, ZgMAP, ZgDAP et ZgpMAPC1	236
Annexe 3. Publication en cours de rédaction	237
I. Experimental	238
II. Results and discussion	245
Annexe 4. Etude de l'ignition et du bullage	265
Annexe 5. Courbes ATG et résultats obtenus au PCFC des formulations réalisées par Addiplast, ainsi que pour les formulations à base de PBTn.	271

Annexe 1. Protocole de synthèse du pMAPC1

Nous présentons ici le schéma de polymérisation du MAPC1 réalisé au C2MA selon le protocole décrit dans les travaux de Dorez *et al.* [1].

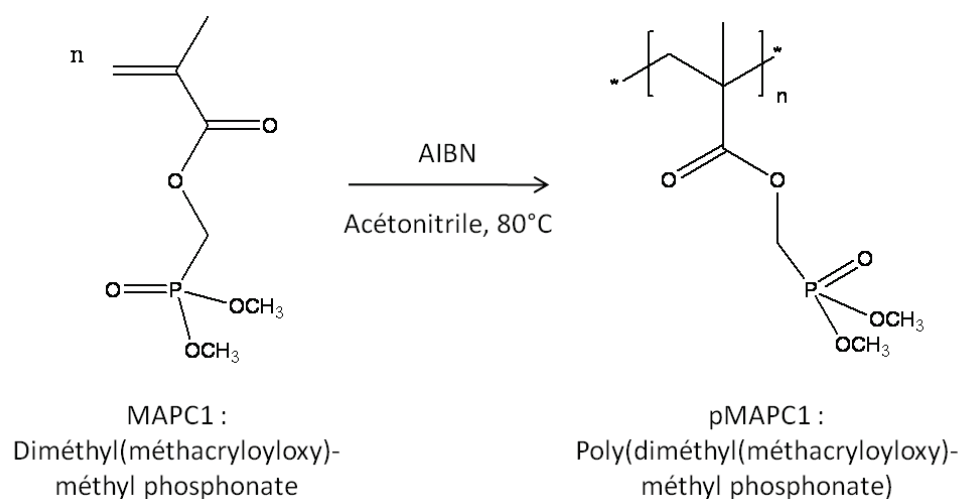


Figure i : Synthèse du pMAPC1.

100 équivalents de MAPC1 ont été polymérisés en présence d'un équivalent d'AIBN (2-2'-azobis(2-méthylpropionitrile)) dans de l'acétonitrile (50% en masse par rapport au mélange total) à 80°C pendant une nuit.

[1] Dorez G, Otazaghine B, Taguet A, Ferry L, Lopez-Cuesta J-M. Improvement of the fire behavior of poly(1,4-butanediol succinate)/flax biocomposites by fiber surface modification with phosphorus compounds: molecular versus macromolecular strategy. *Polym Int.* 2014;63:1665-73.

Annexe 2. Clichés MEB des silices ZgAP, ZgMAP, ZgDAP et ZgpMAPC1

Ces clichés MEB présentent la morphologie des silices ZgAP, ZgMAP, ZgDAP et ZgpMAPC1. Pour la silice ZgpMAPC1, les microperles semblent intactes, contrairement aux trois autres. Ceci est probablement dû aux différences de protocole d'agitation comme nous le faisons remarquer dans le chapitre II.

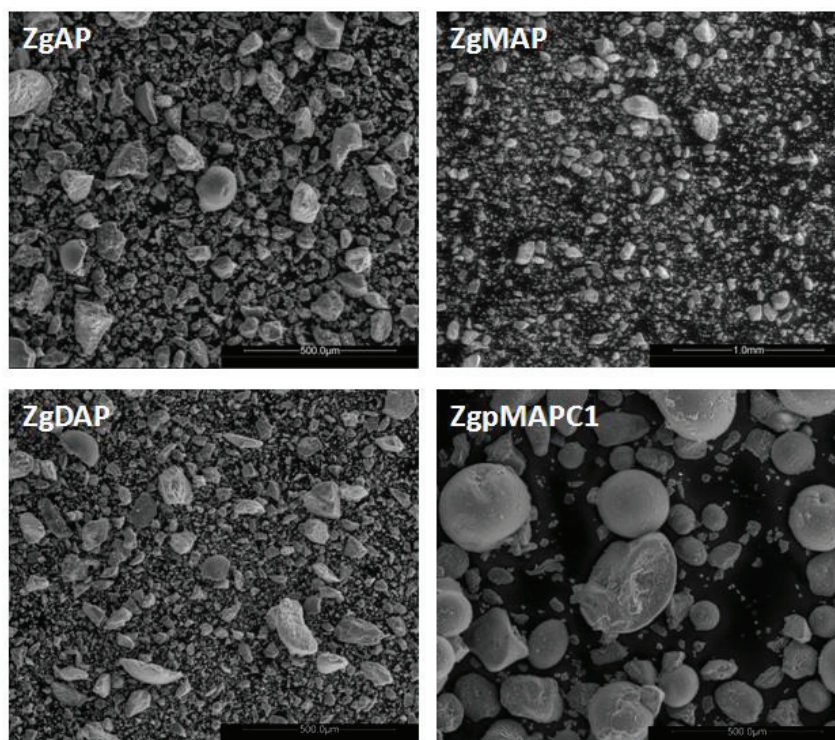


Figure ii : Clichés MEB à une échelle de 500μm des silices ZgAP, ZgDAP et ZgpMAPC1, et à une échelle de 1 μm de la silice ZgMAP.

Annexe 3. Publication en cours de rédaction

Dans cette annexe il est entre autres question des résultats obtenus pour les composites PP-T-10% et PP-TgSiP-10% (noté dans ce texte PP-Tm-10%) en terme, notamment, de comportement au feu. Ces résultats font l'objet d'une publication en cours de rédaction que nous présentons ici.

EFFECT OF CHEMICAL MODIFICATION OF SILICA BY PHOSPHOROUS ON THE FLAME RETARDANCY OF POLYPROPYLENE

Abstract

Surface modification of various silica by phosphorous agents (Tm and Zm) was carried out with the aim to use these particles (10wt%) as flame retardant additive in polypropylene (PP). Indeed, phosphorous agents are good alternative to replace halogen-containing flame retardant widely used in PP. Thermal and flammability properties of PP/modified fillers (PP-Tm-10%, PP-Zm-10%) was studied using TGA and PCFC and compared to those conferred by pure fillers (PP-T-10%, PP-Z-10%). The combustion properties of the composites were estimated using cone calorimeter. The untreated fillers induce the most significant reduction of peak of Heat Release Rate while the surface modification by phosphorous agents does not lead to the expected effect on the fire behavior of PP composite. The origin of this phenomenon was deeply studied and was related to the difference of morphology and rheological behavior between the several PP composites.

Keywords: silica, surface modification, PP, dispersion, rheology, flame retardancy

I. Experimental

Materials and reagents

Different types of silica were provided by Solvay. Table 1 shows characteristics of these spherical fillers. Diethylphosphatoethyltriethoxysilane (SiP, 92%) was supplied by ABCR. PP (PPC 7760) was supplied by Total. This PP is a heterophasic copolymer of ethylene and propylene with a Melt Flow Index of 15g/10 min. Its melting point is 165°C. All these products were used as received without further purification.

Table 1: Characteristics of silica.

	Commercial name	Particle size (μm)	Humidity (%wt)	BET surface area (m²/g)	Porosity (cm³/g)
T365	Tixosil T365	3.5-4	5.3	168	7.91
Z1165MP	Zeosil 1165MP	250	6.7	173	3.13
T38X	Tixosil T38X	200	≤8	≈160	2.1
Z 200MP	Zeosil premium 200MP	200	5-8	222	3.37
HRS 1200MP	Zeosil HRS 1200MP	200	5-8	182	3.88
HDK (Hydrophobic)	HDK H20	NA	<0.6	170	NA
Sidistar T120	Sidistar T120	0.15	NA	15-30	≈0

Characterization

Elemental analysis

Elemental analysis was conducted at the Service Central d'Analyse (SCA, CNRS, Villeurbanne). Silicon and Phosphorus contents were determined by ICP-AES (inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer) and carbon content by either katharometry or specific infrared detectors.

Thermogravimetric analysis (TGA)

Thermogravimetric analysis (TGA) of silica and grafted silica were performed using a TA SDT Q600 thermal analyzer with a scan rate of 10°C/min from room temperature to 800°C under air. Thermal analyses of composites were carried out at 10°C/min from room temperature to 600°C under nitrogen or air flow using a TA Q500 TGA. The tests performed under air atmosphere enable to study the thermal oxidative degradation of PP that plays a major role in fire tests before flaming and thus could be correlated to time to ignition. The tests performed under nitrogen atmosphere enable to the study the anaerobic pyrolysis of

materials which is the main degradation pathway after ignition. The second set of tests could be compared to PCFC analysis conditions.

²⁹Si and ³¹P HPDEC NMR

²⁹Si and ³¹P NMR analyses were performed using an Advance 300 Bruker spectrometer. HPDEC-MAS NMR spectra were recorded at room temperature by using a 4mm MAS probe. The ²⁹Si and ³¹P spectra were recorded at 59.63 MHz and 121.51 MHz respectively.

Analyses were conducted at ICL C2P2 (UMR 5265 CNRS – CPE – Université Lyon 1).

Scanning Electron Microscopy (SEM)

A Scanning Electron Microscope (FEI Quanta 200 SEM) was used to study the morphology of the samples. The composites were cryofractured using liquid nitrogen and then sputter coated with carbon. The specimens were placed under high vacuum before being analyzed at an accelerating voltage of 10kV for the different silica and 15 kV for composites.

Rheology

The rheological behaviors of composites were analyzed with a Rheometrics AR2000 mechanical spectrometer equipped with a 25 mm parallel plate geometry. Complex viscosity measurements were carried out with an oscillation test at 200°C using 0.5% strain and an angular frequency ranging from 10⁻¹ rad/s to 10² rad/s.

Samples were prepared by compression molding at 190°C in the form of 25 mm in diameter and 1 mm thick discs.

Fire behavior

The combustion properties of the composites were estimated using a Pyrolysis Combustion Flow Calorimeter (PCFC) analysis. Tests were carried out in duplicate according to the anaerobic pyrolysis method of the ASTM D7309 (method A) using a FTT apparatus. 2-4mg of sample was pyrolyzed under nitrogen flow up to 750°C at a heating rate of 1°C/s. Gases are extracted and sent to a combustion chamber in presence of O₂/N₂ (20/80) with a controlled constant flow of 100 cm³/min. The combustion temperature was fixed at 900°C in order to reach a complete combustion.

The flammability of the samples was also determined by a Fire Testing Technology FTT Cone Calorimeter. Tests were performed in accordance with the International Standard ISO 5660-1, using aluminium foil in order to prevent dripping of molten material. The specimens (100x100mm section, 4mm thickness) were horizontally exposed to an irradiance of 50 kW/m². Each formulation was tested

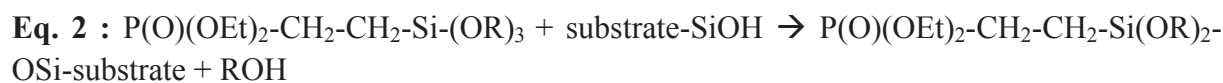
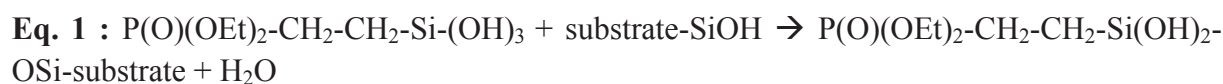
in duplicate. Peak of heat release rate (pHRR), Total Heat Release (THR), Time To Ignition (TTI), Residual mass and Effective Heat of Combustion (EHC) are reported.

The uncertainties in measurements for both apparatus are about 5% and 15% respectively.

Preparation and characterization of the unmodified and phosphonate grafted silica

Precipitated silica Tixosil T365 and Zeosil 1165 MP were modified with SiP and are respectively named Tm and Zm. In both cases, 100 g of dried silica were dispersed in 1L of toluene for 1 hour with continuous stirring under argon: then 50g of alkoxysilane were added [1]. After 48 h of reaction, solvent was removed by evaporation and the resulting solid was dried at 80°C overnight in vacuum and washed with isopropyl alcohol thanks to a soxhlet extractor. Eventually, samples were dried once again at 80 °C overnight in vacuum.

The grafting process of SiP onto the silica is based on hydrolysis-condensation reactions between the hydroxyl groups at the silica surface and the alkoxysilane according to the reactional scheme presented in Eq. 1 and Eq.2.



The amount of SiP grafted onto the T365 and Z 1165MP was first estimated by thermogravimetric analysis (TGA). The TGA results shown Fig. 1 evidenced the surface modification of the two silicas, T365 and Z 1165MP. Without any purification, these two silica have a similar behavior with a total mass loss of approximately 10 wt%. This mass loss can be observed around 100°C for both samples corresponding to the presence of physisorbed water [2]. The TGA profile of grafted silica Tm and Zm also highlighted a water loss around 100°C corresponding in that case to only 1.2 wt%. The decrease of the water content between both pure and grafted silica is attributed to the grafting reaction modifying the surface nature.

In addition, a second mass loss for Tm and Zm of *ca.* 10wt% and 8wt% respectively, is observed in the range 200-600°C with a maximum centered at 245°C and 300°C. This mass loss can be ascribed to the removal of the SiP from the silica.

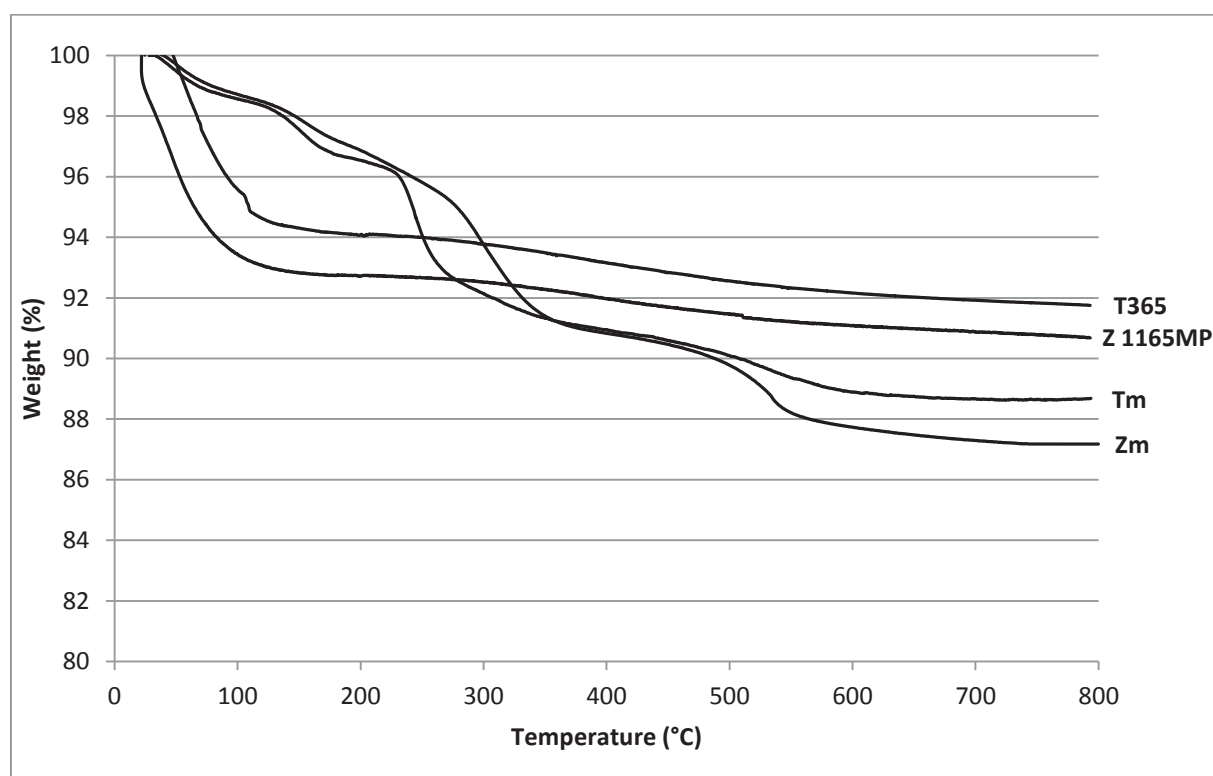


Fig. 1: TGA curves for silica T365, Z 1165MP, grafted silica Tm and grafted silica Zm respectively under air.

Elemental analysis reported in Table 2 points out the rate of phosphorus content on the surface of modified silica. This rate around 1.4 % wt is equivalent for the two grafted silica Tm and Zm but is slightly higher than the one calculated from TGA previous mass loss considering the hydrolysis of 3 ethoxy and 1 condensation (*ca.* 1.45 wt% instead of *ca.* 1.2 wt% for Tm and *ca.* 1.42 instead of *ca.* 1.0 for Zm). These little differences could be due to the uncertainties of measurement and could suggest that SiP is not only present on the surface of silica but also exists in the form of condensed species.

Table 2: Results of elemental analysis for grafted silica Tm and Zm.

	Si (%wt)	P (%wt)	P/Si	P _{th} * (%wt)
Tm	39.40	1.45	0.036	1.2
Zm	39.33	1.42	0.036	1.0

*Calculated considering TGA results.

The ^{29}Si and ^{31}P solid NMR spectra of silica T365 and grafted silica Tm depicted respectively in Fig. 2 and Fig. 3 confirmed the presence of SiP.

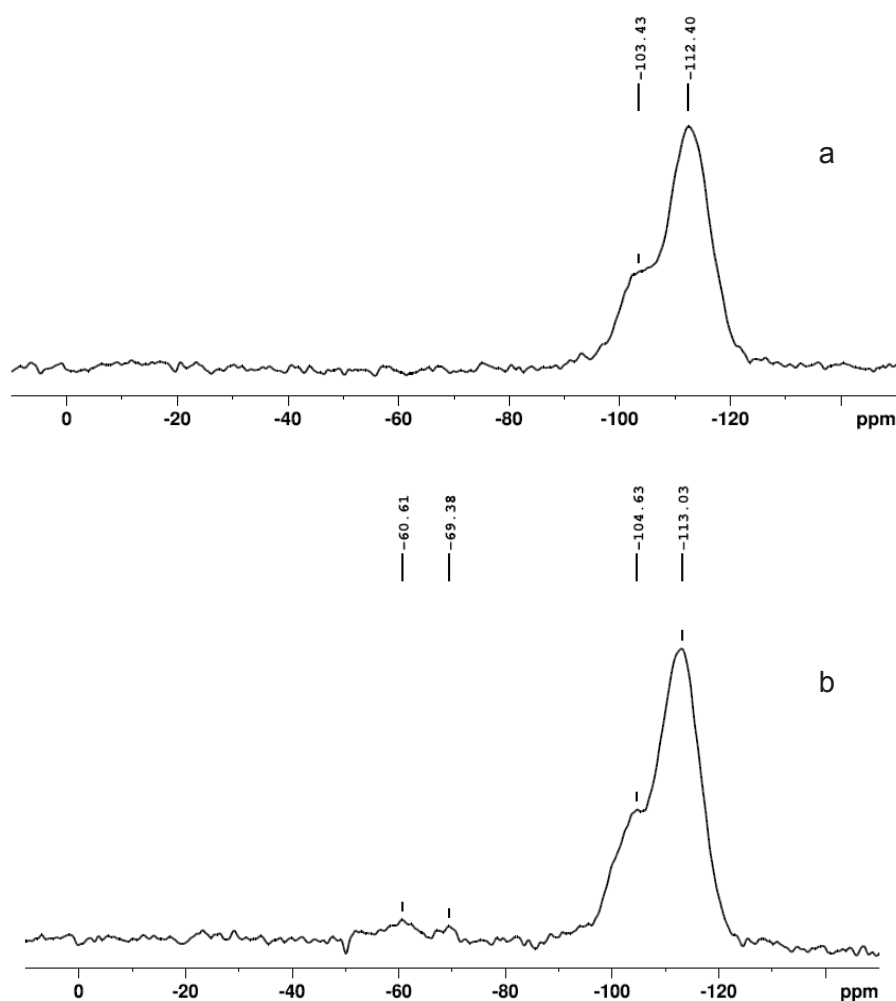


Fig. 2: ^{29}Si MAS NMR spectrum of pure silica (a) T365 and grafted silica (b) Tm.

The ^{29}Si HPDEC-MAS NMR spectra (Fig. 2) both exhibit 2 characteristics peaks of the structural organization of SiO_2 around -104 ppm and -113 ppm, corresponding to Q^3 $((\text{Si-O})_3\text{-Si-OR})$ and Q^4 $((\text{Si-O})_4\text{-Si})$ species respectively [3-5]. On the Tm ^{29}Si NMR spectrum depicted in Fig. 2 (b) 2 additional signals at -60 and - 69 ppm are detected. They are assigned to the condensed species derived from SiP, T^2 $((\text{Si-O})_2\text{-Si(OR)-R})$ and T^3 $((\text{Si-O})_3\text{-Si-R})$ respectively [6].

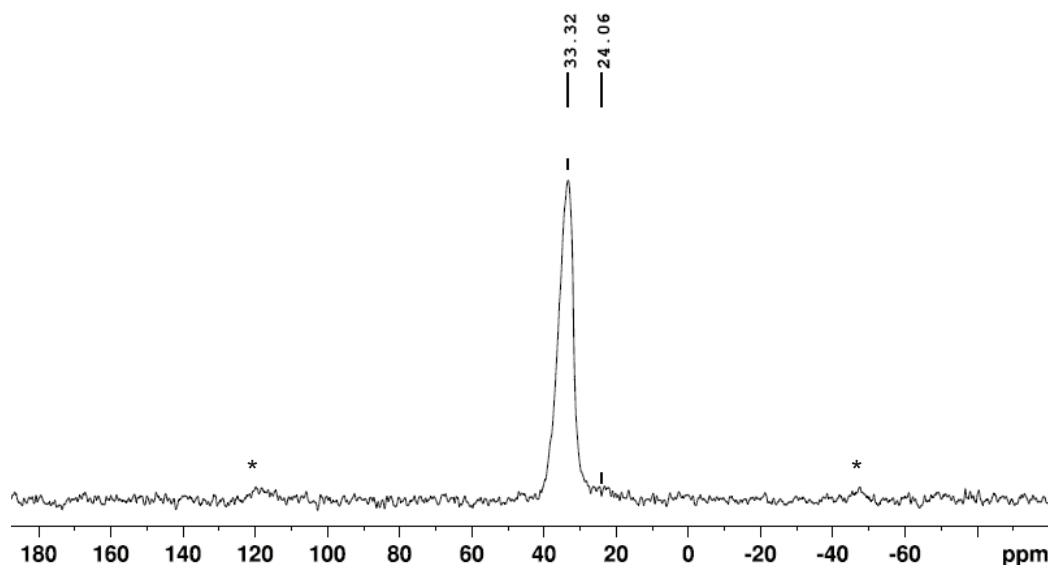


Fig. 3: ^{31}P MAS NMR spectrum of grafted silica Tm.

^{31}P HPDEC-MAS NMR spectrum recorded on the grafted silica allows assessing the stability of the phosphonate function. Indeed, 2 peaks at 33 ppm and 24 ppm are observed. The first peak is characteristic of the phosphonate function of the SiP precursor. The second small peak is assigned to the condensed species of the phosphonate function of SiP from literature data [6, 7]. Indeed it was explained that when $\text{PO}(\text{OH})_3$ condenses to form $\text{PO}(\text{OH})_2\text{-O-PO}(\text{OH})_2$, a shift in the ^{31}P peak position from -11 ppm to 24 ppm is observed. Similar results (not shown here) are observed for Z 1165MP and Zm.

All these results allow illustrating in Fig. 4 the possible crosslinking interaction between SiP and silica[8].

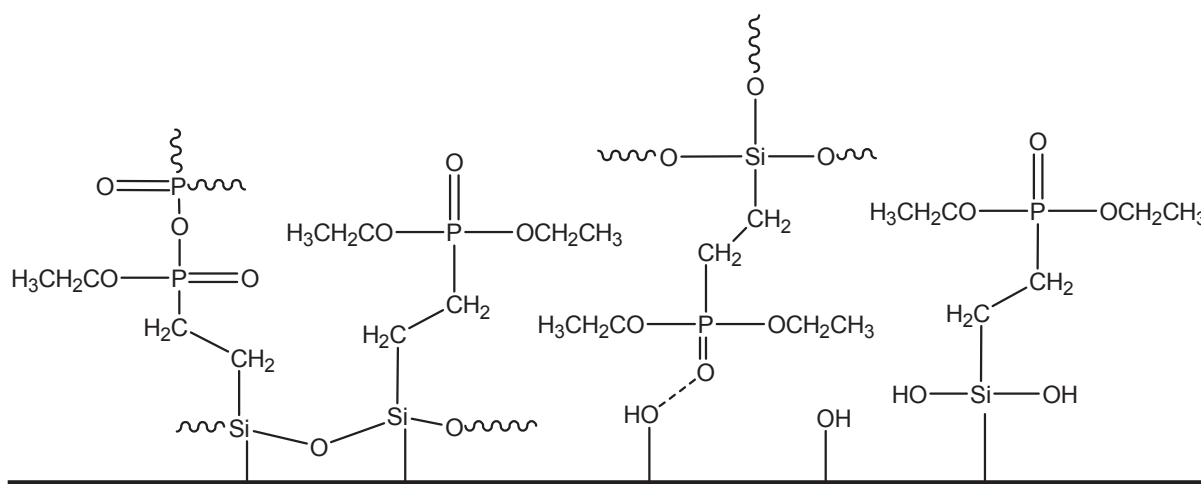


Fig. 4: Illustration of SiP grafted silica.

The influence of the SiP grafting reaction was also evaluated through the morphology analysis by SEM. From the micrographs shown on Fig.5 (a and c) no difference between T365 and Tm can be observed. The grafting process did not change the aspect of the T365 silica whose size is about $3\mu\text{m}$. However, Z 1165MP and Zm morphologies are different. Actually, as shown Fig. 5 (b and d), Z 1165MP silica appears as micropearls whereas Zm is formed of non spherical microparticles. The difference observed between Z 1165MP and Zm can be explained by the grafting process. Indeed, the stirring applied to Z 1165MP during the phosphonate grafting allows to break the micropearls to form non spherical microparticles with an average size of around $50\mu\text{m}$ instead of $250\mu\text{m}$ for Z 1165MP. There is almost no difference in size between both types of silica T365 and Z 1165MP after grafting. Both silicas consist of primary spherical particles of about 50nm in diameter.

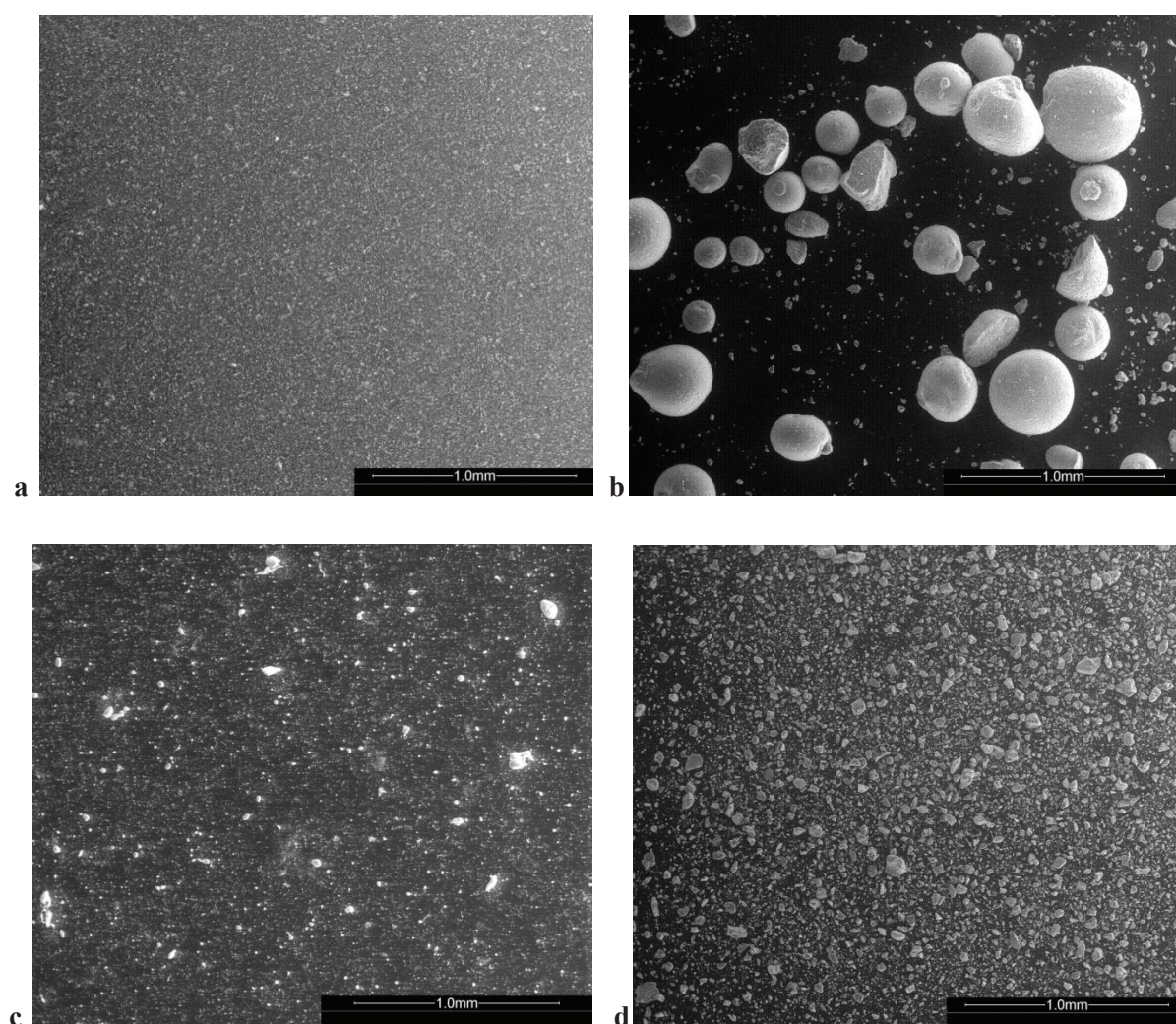


Fig. 5: SEM images of (a) T365, (b) Z 1165MP, (c) Tm and (d) Zm.

Preparation of PP composites

Various types of silica were incorporated into PP using a Leistritz LSM30-34 (D=34 mm, L/D=34) co-rotating twin-screw extruder at the temperature of 190°C. The rotation speed was kept to 150 rpm and polymer flow rate was 3kg/h. Then composites were granulated and injection molded at 190°C using 50 Krauss-Maffei apparatus (Munich, Germany) to obtain samples with dimensions 100x100x4 mm³. The list of studied composites is shown in Table 3.

Table 3: Composition of materials prepared by extrusion process.

	PP (%wt)	T365 (%wt)	Z 1165MP (%wt)	grafted T365 (%wt)	grafted Z 1165MP (%wt)
a) PP	100				
b) PP-T-10%	90	10			
c) PP-Z-10%	90		10		
d) PP-Tm-10%	90			10	
e) PP-Zm-10%	90				10

Composites were also realized using the other silica presented Table 1. 10%wt, 15%wt and 20%wt (when it was possible) of each of these silica (including Z 1165MP) were introduced into PP in order to studied the influence of the types of silica on fire behavior.

II. Results and discussion

II. 1. Analysis of PP/silica composites morphology

The morphologies of PP composites were characterized by SEM. The observations were carried out on the surface and the cross-section of the samples.

Fig. 6 presented the SEM images of the composites. From these micrographs different degrees of dispersion can be observed. It is clear that grafted silica Tm and Zm are better dispersed into the PP than pure silica T365 and Z 1165MP. Indeed, samples prepared with pure silica PP-T-10% and PP-Z-10% (Fig. 6 b and Fig. 6 c) show a non homogeneous dispersion, presenting spherical particles with a broad size distribution from 100-500 nm for smaller particles to 5-150 µm for the aggregates. The primary particles of both pure silica seem to form a network which could be caused by the inter-particle hydrogen or Van Der Waals bonding between particles due to the silanols at the silica surface [9]. In spite of their initial different size, the final silica dispersion after shearing in the extruder leads to similar degree of dispersion due to the break of the Z 1165MP micropearls.

On the other hand, the samples PP-Tm-10% and PP-Zm-10% (Fig. 6 d and Fig. 6 e), present a finer grafted silica dispersion in the matrix polymer. The size distribution of particles is broad (80-300nm) but narrower than for PP/pure silica composites. There are almost no aggregates with grafted silica. In both cases Tm or Zm, the presence of SiP grafted onto the silica surface seems to create repulsion between particles preventing the formation of a particle network in the polymer matrix contrary to pure silica. Such a behavior was already described by Bartholome *et al.* [9]. They showed the influence of steric repulsion created by the polystyrene (PS) chains grafted onto fumed silica surface on the filler dispersion. When modified silica is introduced in PS matrix, there are no more inter-particle bonds thus implying a better fillers distribution than pure silica particles. Indeed, the latter present a network structure in the polymer matrix.

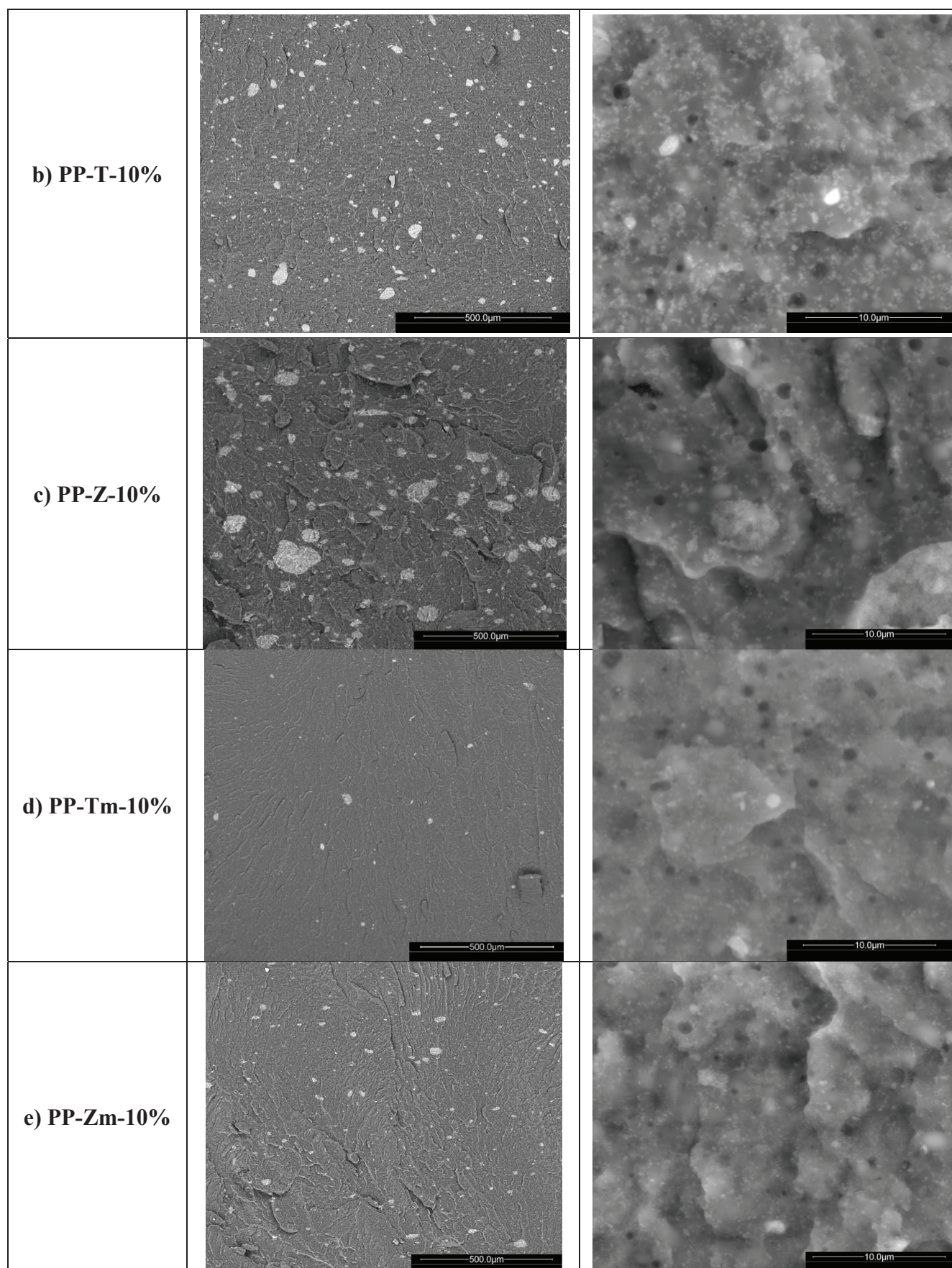


Fig. 6: SEM images of composites: (b) PP-T-10%, (c) PP-Z-10%, (d) PP-Tm-10% and (e) PP-Zm-10%.

The Elemental Analysis for carbon, silicon and phosphorus elements are presented in Table 4.

Table 4: Results of Elemental analysis for PP composites.

	C (%wt)	Si (%wt)	P (%wt)	P/Si	Rate of filler (%wt)
b) PP-T-10%	77.79	3.55			7.6
c) PP-Z-10%	79.45	2.67			5.7
d) PP-Tm-10%	78.91	3.02	0.087	0.029	7.7
e) PP-Zm-10%	79.63	4.22	0.12	0.030	10.7

The elemental analysis results confirm that grafted silica have been introduced in PP matrix without loss of phosphorus element since the rate P/Si is the one expected considering results presented in Table 2. The final rates of phosphorus element in PP-Tm-10% and PP-Zm-10% are 0.087%wt and 0.12%wt respectively. Thanks to these results, the real rates of fillers added were calculated and show that there probably are less than 10%wt of filler introduced in PP using the extrusion process.

Another way to characterize the morphology of composites is to study their rheological behavior [9, 10]. Thus the rheological properties were studied and more particularly the apparent viscosity η^* and the elastic modulus G' were measured (Fig. 7). In the case of our samples (Fig. 7 A), at lower angular frequency, the complex viscosity for all composites is higher than for pure PP. Moreover, it should be noticed that the highest viscosities are obtained for PP/pure silica composites. Indeed, the difference of dispersion between pure silica and grafted silica (Fig. 6) influences the viscosity of the composites: the finer the silica dispersion is, the lower the viscosity is. As shown in Fig 7. B the addition of fillers leads to an increase of G' . This rise is more important for PP-T-10% and PP-Z-10% (Fig 7. B b and c) indicating a more elastic behavior of those composites. Indeed, the pure silica is forming a network because of the silanols hydrogen bonding at the silica surface, which increases the viscosity of the non-polar polymer matrix. Such a rheological behavior is in accordance with the SEM observations. As illustrated by Bartholome *et al.* [9], modifying the surface of fumed silica has an effect on the dispersion in the polymer matrix which influences the viscoelastic behavior. Nanocomposites were prepared by adding 5 vol% of fillers in PS. Unmodified silica/PS nanocomposite show a predominant elastic character with a secondary plateau at low frequencies ($G_0 \approx 3 \times 10^4$ Pa). This plateau is characteristic of the presence of a network structure. However for grafted silica/PS composites, this secondary elastic plateau considerably decreases down to disappears by increasing the grafting density

of PS-modified silica. As said above, the steric repulsion between grafted-silica particles lead to a rupture of the network structure.

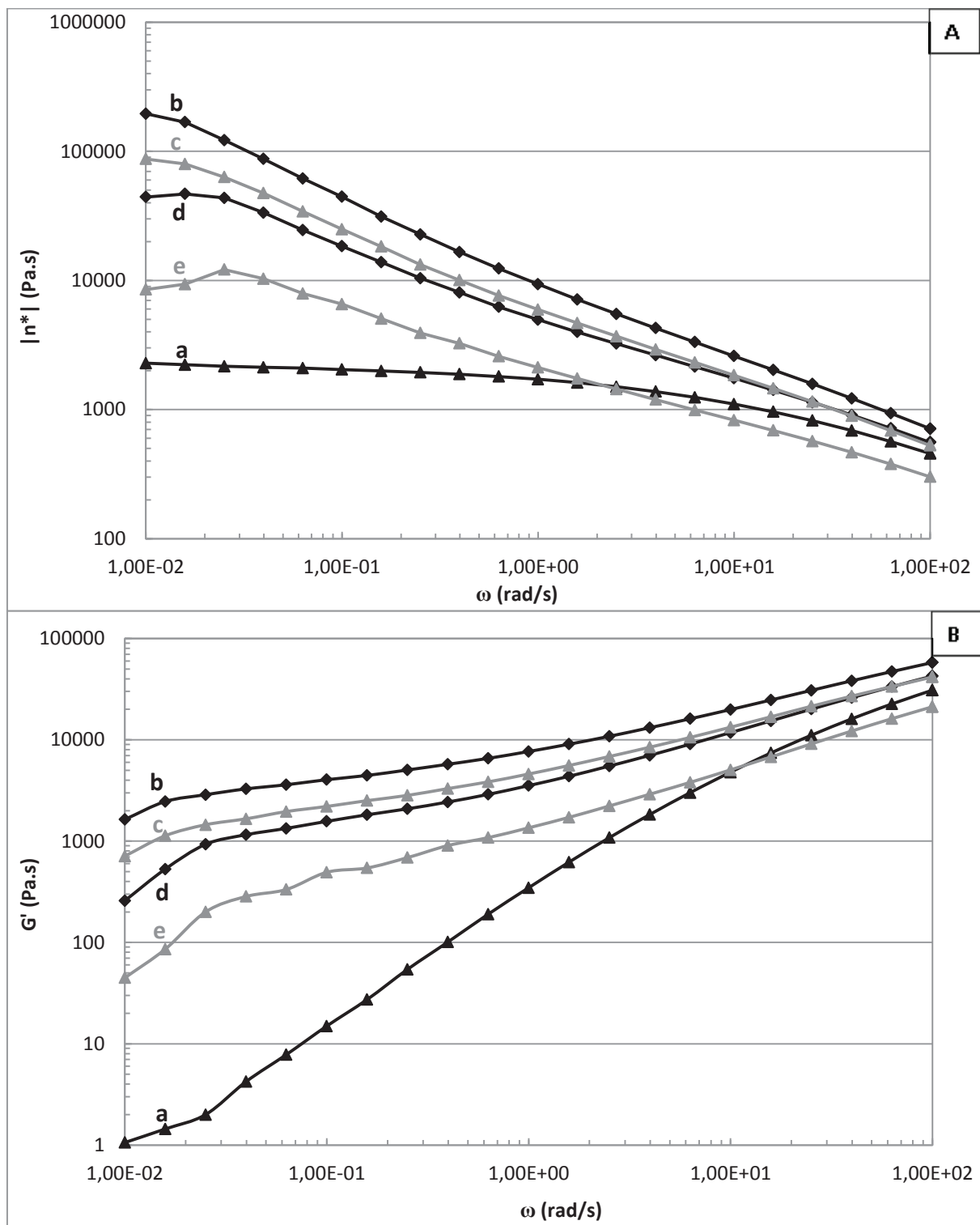


Fig. 7: Variation of complex viscosity (A) and storage modulus (B) for (a) PP, (b) PP-T-10%, (c) PP-Z-10%, (d) PP-Tm-10% and (e) PP-Zm-10%.

II. 2. Thermal and fire-retardant behavior

1. Thermal behavior

Thermogravimetric analysis under nitrogen and air of the different composites were carried out to determine the effect of the addition of pure and grafted silica onto the thermal stability of PP. The TGA results are presented in Fig. 8.

The thermal degradation of PP and its composites under nitrogen (Fig. 8 A) takes place through a one-step process corresponding to the well described random C-C bond scission degradation mechanism [11, 12] and occurs in a range of temperature between 375°C and 500°C. The initial pure PP decomposition temperature corresponding to a 2% wt is about 385°C whereas this temperature is slightly shifted to higher temperature for PP-T-10% and PP-Z-10% (Fig. 8 b and c), 395°C and 390°C respectively. The maximum peak loss is also shifted from 443°C for pure extruded PP to 454°C and 452°C for PP-T-10% and PP-Z-10% respectively. This slight increase has already been reported in the literature [12-16]. Some authors explain this phenomenon as being due to the formation of tightly bound PP chains around silica particles, thereby limiting the polymer chains mobility and thus reducing the rate of propagation [17]. Other studies explicate that nanofillers could acted as volatile decomposition products shield [12, 15, 16].

The results obtained with composites containing grafted silica Tm and Zm (Fig. 8 d and e) are slightly different. Indeed, the peak temperature of maximum loss for PP-Tm-10% and PP-Zm-10% increases of about 10°C compared to pure PP but both composites start to decompose at lower temperature, 370°C and 380°C respectively. This slight decrease of the initial degradation temperature could be attributed to the effect of phosphorus due to the weak intensity of P-C and P-O bonds. Indeed this result is consistent with the observation reported in the literature concerning the phosphorus based flame retardant.

On top of that it should be noted that PP decomposes completely at about 475°C. The amount of residue as for the composites are respectively 8%, 8%, 6.5% and 5% for PP-T-10%, PP-Z-10%, PP-Tm-10% and PP-Zm-10% which corresponds roughly to the initial loading of filler and indicates that no char was formed.

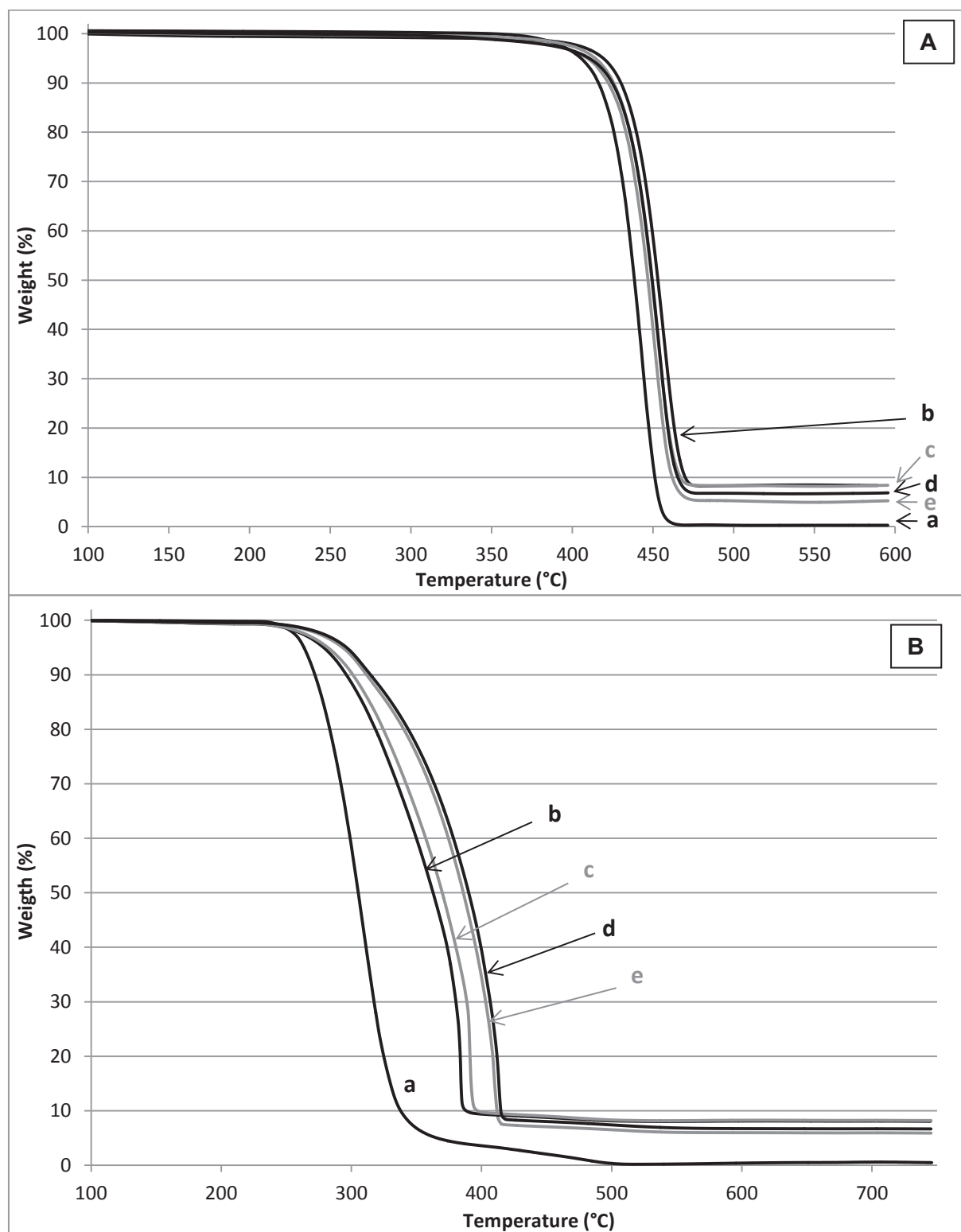


Fig. 8: TGA curves under nitrogen (A) and under air (B) for (a) PP, (b) PP-T-10%, (c) PP-Z-10%, (d) PP-Tm-10% and (e) PP-Zm-10%.

Concerning the behavior under air, the thermo-oxidative degradation of pure PP due to peroxidation chain reaction takes place in two steps [11, 12, 18]. The first step corresponds to the main degradation (due formation of radicals by β -scission) and occurs between 225-390°C. The second step evidences the dehydrogenation of the PP radicals and the oxidation of volatile products after 400°C [11, 12]. The PP composites also highlight degradation in two steps. However, the addition of silica increases significantly the thermal stability of the polymer matrix under air. With about 10%wt of filler the temperature of the maximum peak of weight loss is shifted from 310°C to *ca.* 380°C and 410°C for PP/pure silica composites and PP/grafted silica composites respectively. The grafted silica seems to bring better thermo-oxidative degradation stability to the polymer matrix. For all composites, the second step of degradation is less intense than for pure PP. The amount of residue obtained under air flow is the same than that obtained under nitrogen for all samples. In their studies, Palza *et al.* [14] confirm that with 5%wt of spherical silica nanoparticles, the thermal degradation of PP is considerably improved under air (increasing of T_{peak} of 70°C) in comparison to tests performed under nitrogen (increasing of T_{peak} of about 10°C). The authors show that by adding a compatibilizer (PP-g-MA), the thermal degradation is slightly better which proves that the dispersion play a role on the thermal stability. They also postulated that such an improvement under air could be due to the high specific area of the filler ($\approx 70\text{m}^2/\text{g}$) that could adsorbed the oxidized volatile products during the degradation.

All these results suggest that there should be no significant difference in fire behavior in cone calorimeter since no char is formed and the initial degradation is almost unchanged. However, it should be noted that grafted silica seems to act as an efficient oxygen barrier, improving the main degradation step stability of materials.

2.Flame retardancy : PCFC and Cone calorimeter

To complete the thermal analysis, the flammability properties of previous materials were analyzed using PCFC. The Heat Release Rate (HRR) plots for the composites are shown in Fig.9.

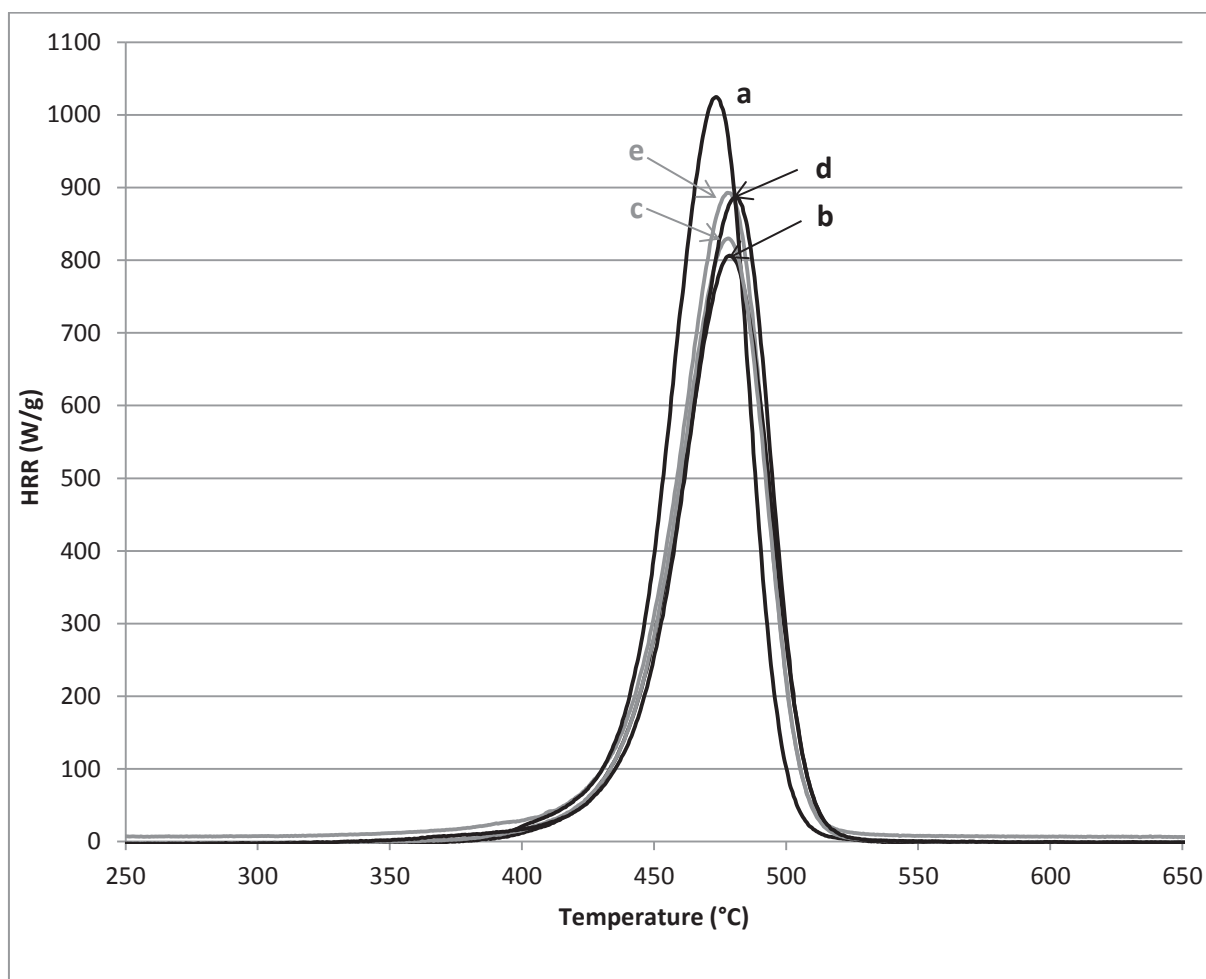


Fig. 9: PCFC curves for (a) PP, (b) PP-T-10%, (c) PP-Z-10%, (d) PP-Tm-10% and (e) PP-Zm-10%.

A decrease of peak HRR (pHRR) for all types of silica based composites is observed. Despite the presence of phosphorus (in very small amounts) contained in PP-Tm-10% and PP-Zm-10% (0.087%wt and 0.12 %wt respectively measured by elemental analysis), the pHRR of PP/pure silica composites PP-T-10% and PP-Z-10% (Fig. 9 b and c) evidence a slightly higher reduction. Indeed composites containing grafted silica (Fig. 9 d and e) highlight a 15% decrease whereas PP-T-10% and PP-Z-10% show a 20% decrease compared to pure PP. With regards to the THR (results not shown here) a maximum decrease of 13% is obtained for the composite containing non grafted Z 1165MP. These results point out that the decrease of THR is mainly due to the substitution of about 10%wt of the organic polymer matrix by roughly 10%wt of fillers without creating any char which is in accordance with the residue amount obtained in TGA. It should be noticed that the temperature for which pHRR reaches a maximum, is higher for PP composites than for pure PP. These results are also in accordance with the results observed in TGA (Fig. 8).

It is known that PCFC test does not take into account some effects such as barrier effect since pyrolysis is carried out on mg-scale sample[19-21]. That is the reason why tests were also performed on bigger samples (about 50g) using a cone calorimeter in order to evaluate the influence of physical effects on the fire properties as well. The results are shown in Table 5 and in Fig. 10.

Table 5: Cone calorimeter results for PP composites.

	TTI (s)	pHRR (kW/m ²)	THR (kJ/g)	Residual mass (%)	EHC (kJ/g)
a) PP	31	1214	40.2	0.0	40.3
b) PP-T-10%	22	662	37.4	6.6	40.0
c) PP-Z-10%	18	607	37.2	7.4	40.1
d) PP-Tm-10%	29	843	38.9	5.6	41.2
e) PP-Zm-10%	30	856	38.5	4.9	40.5

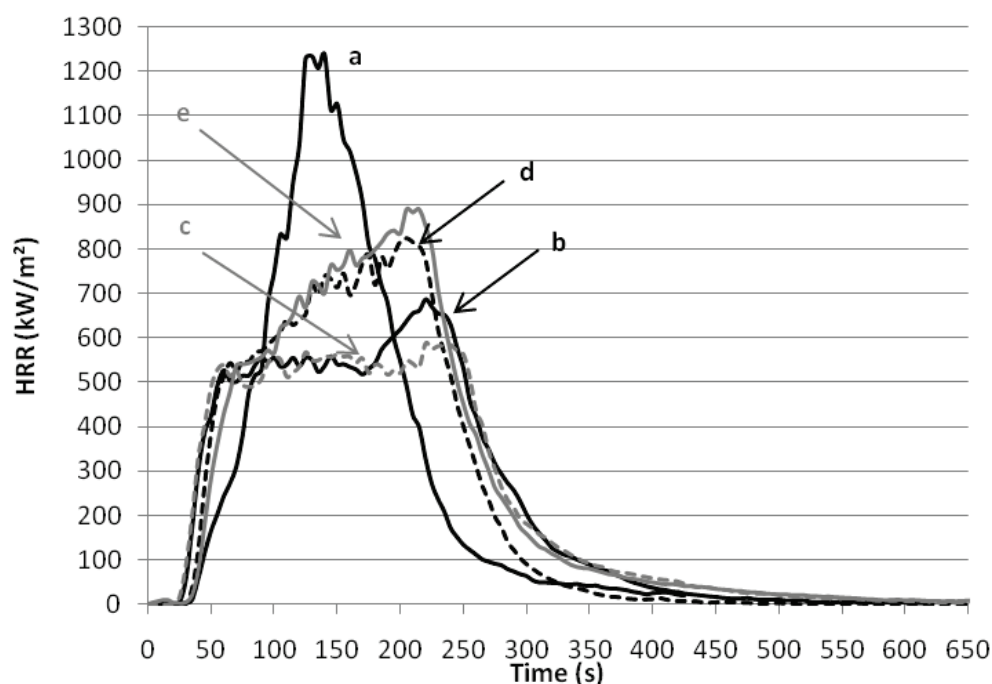


Fig. 10: Cone calorimeter curves for (a) PP, (b) PP-T-10%, (c) PP-Z-10%, (d) PP-Tm-10% and (e) PP-Zm-10%.

As presented in Fig. 10, the addition of pure silica or grafted silica in PP leads to different combustion behavior compared to pure PP. For pure PP, a sharp HRR curve appears in the 30-300s range with a pHRR around 1200 kW/m². The dispersion of less than 10%wt of grafted silica does not induce strong variations in time to ignition and slightly decreases the pHRR whereas the addition of pure silica in PP

present another trend : the curves b and c in Fig. 10 show a flattening of the curve with a significant decrease of TTI. As shown above, the thermal oxidative degradation of the composites could not explain this evolution because the addition of pure silica in PP increases PP thermal stability. This obvious change of TTI between pure PP and the composites containing pure silica was already observed in literature [22-24] and could be attributed to a change in thermal radiative properties of the polymer. Indeed, the introduction of additive such as inorganic nanoclays or carbon nanotubes could change the transmitted heat and the convective flows through the material and so change the ignition time. More precisely, Fina *et al.* show that in case of the nanoclays, nanoparticles may catalyze the degradation gases of the polymer [24]. As shown from results Table 5, when pure silica was added to PP, the TTI present a 10 second decrease whereas the TTI of PP/grafted silica composites is unchanged compared to that of pure PP.

As shown, pHRR is reduced when the fillers are added to the polymer but the observed decrease is more significant than those obtained using PCFC (the reduction is more important for composites containing pure silica, PP-T-10% and PP-Z-10% shown in Fig. 10 b and c, than for the other composites). It is interesting to note that for less than 10%wt pure silica loading, the pHRR is divided by 2 with 607 kW/m² compared to *ca.*1214 kW/m² for the pure PP, which was not expected since silica is considered as an inert additive [25]. Nevertheless, these results are in accordance with the tendency observed by Kashiwagi *et al.* when 10%wt of different types of silica are added in PP. Their work shows that the heat release rate decreased more significantly by addition of silica gel (surface area \approx 400m²/g) than with fused silica amorphous (low surface area) or hydrophobic fumed silica (surface area \approx 140m²/g) [17]. The curves d and e in Fig. 10 show that the small amount of phosphorus in PP-Tm-10% and PP-Zm-10% does not strongly influence the values of pHRR, which, with *ca.* 840 and 870 kW/m² respectively, are higher than those of PP/pure silica composites.

The Table 5 also shows the THR values for all materials. The results also highlight that the THR decrease is higher for PP containing 10%wt of pure silica T365 and Z 1165MP than for PP-Tm-10% and PP-Zm-10% despite the presence of phosphorus. The reduction of the THR is in proportion to the filler content.



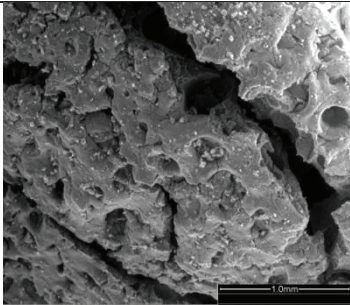

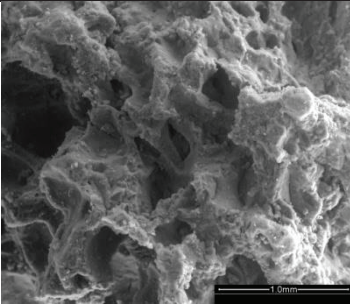

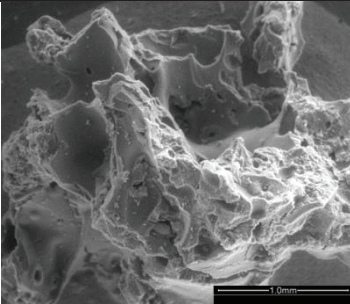

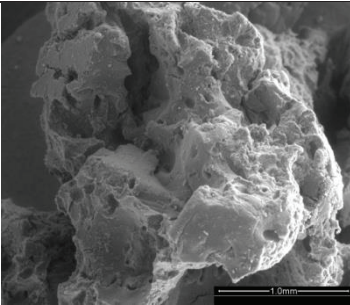
	Cone calorimeter residues	SEM images
a		No residue
b		
c		
d		
e		

Fig. 11: Cone calorimeter residues and corresponding SEM micrographs for (a) PP, (b) PP-T-10%, (c) PP-Z-10%, (d) PP-Tm-10% and (e) PP-Zm-10%.

It should also be noticed that the residual amount after the flame out is about 6.5% for PP/pure silica composites and 5.5% for composites containing grafted silica. These amounts are equivalent to the real introduced rate measured by TGA and confirm that none of these composites are forming a char after burning.

The Effective Heat of Combustion (EHC) is an important parameter to understand how the flame retardant acts. As presented in Table 5, the EHC is almost the same for all samples. These results indicate that the pHRR decrease is only due to condensed phase process by physical effect through the matrix polymer instead of chemical one in gas phase [17]. The very small amount of phosphorus in PP/grafted silica composites does not allow creating a flame inhibition effect in the gas phase. Indeed, it is well known that PP is a non-charring polymer. That's the reason why, the common concentrations of phosphorus additives is at least 20%w [11], i.e. more than 1%w of phosphorus element in the polymer matrix (10 times more than PP-Tm-10% and PP-Zm-10%). With this level, the phosphorus additive is a source of char itself and is often use in PP in synergy with other additives to act as an intumescent system [11, 26, 27].

As show from the pictures in Fig. 11 and from the results in Table 5, PP burns without forming any residue while the burning of composites leads to the formation of small islets-like residue. It should be noticed a difference between the size of the islets formed with pure and grafted silica. Indeed, the islets formed with pure silica T365 and Z 1165MP are bigger than those formed with corresponding grafted silica Tm and Zm. On top of that the residues formed with pure silica are white whereas those formed with Tm and Zm presented black traces at their surface indicating the slight action of phosphorus in condensed phase. The value of the residual mass is almost the same as that observed in TGA analysis, indicating that there is no significant charring. The formation of such islets has already been observed in literature [17, 28, 29]. Such an organization of fillers allows creating a barrier effect in the condensed phase. Therefore this layer allows limiting mass and heat transfer between the flame and the material [17, 28] which is usually the case for clay nanocomposites [30]. These fire protective residues are responsible for the pHRR decrease and the barrier effect is more pronounced with pure silica.

To confirm these phenomena and evaluate this barrier effect in PP, results obtained using PCFC and cone calorimeter were compared [19, 21, 31]. The method consists in plotting the two parameters R1 versus R2, which are defined as the ratio between pHRR of the composite and of the pure polymer in PCFC and in cone respectively (Eq. 3 ad Eq. 4). Thus the more the plotted points are above the dotted line $R1=R2$ (i.e. $R1 \gg R2$), the higher the barrier effect is.

$$R1 = \frac{pHRR(\text{composite}) \text{ in PCFC}}{pHRR(PP) \text{ in PCFC}} \quad \text{Eq. 3}$$

$$R2 = \frac{pHRR(\text{composite}) \text{ in cone calorimeter}}{pHRR(PP) \text{ in cone calorimeter}} \quad \text{Eq. 4}$$

It is clear from the Fig. 12 that the improvement of the fire retardancy observed for all PP composite is due to the barrier effect since all points are shifted from the line $R1=R2$. However, it should be noticed that the barrier effect is more important for PP/pure silica composites, PP-T-10% and PP-Z-10% (Fig. 12 b and c). These results confirm that for composites containing pure silica T365 and Z 1165MP, the physical barrier effect formed by both silica is more efficient than for PP-Tm-10% and PP-Zm-10%.

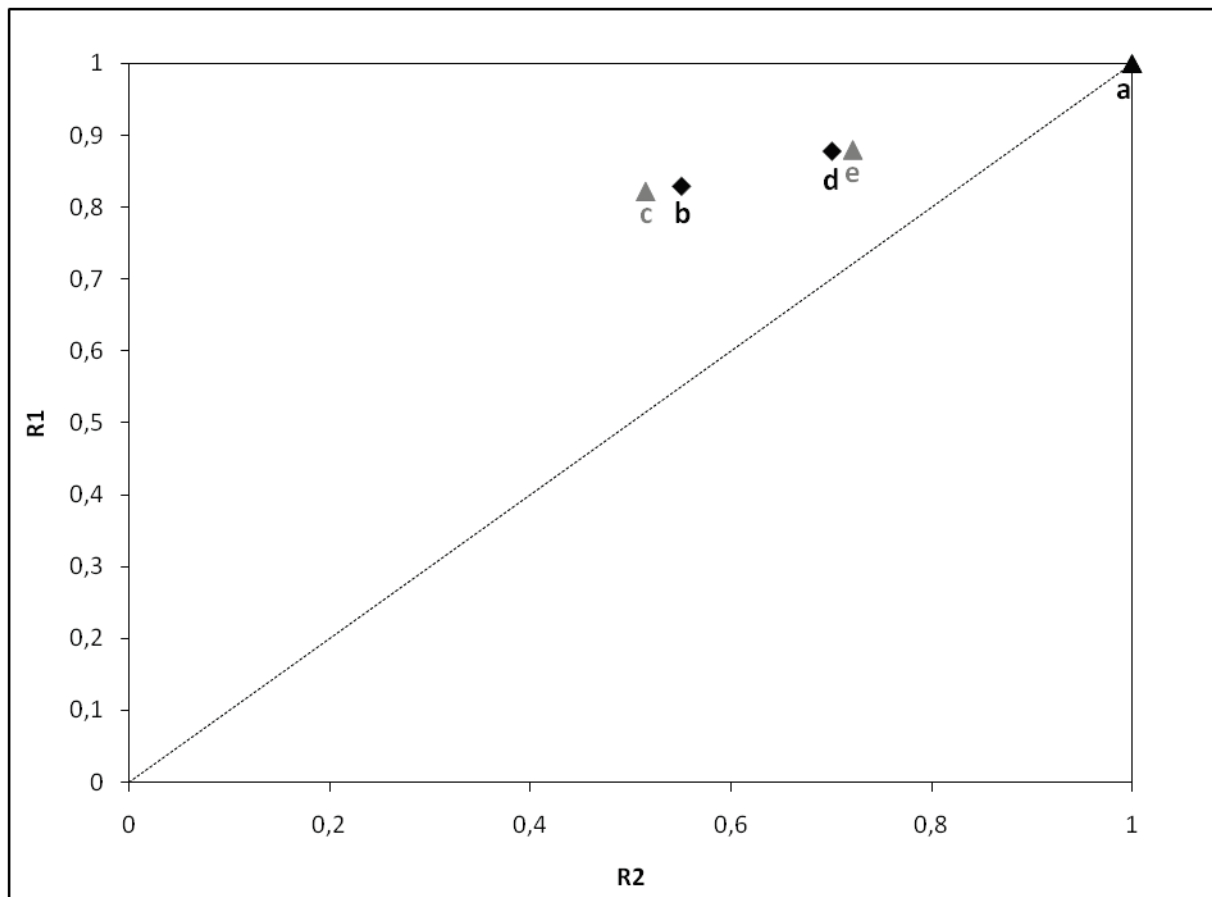


Fig. 12: $R1$ vs $R2$ plots for (a) PP, (b) PP-T-10%, (c) PP-Z-10%, (d) PP-Tm-10% and (e) PP-Zm-10%.

II. 3. Study of the composites rheological properties: relationship between viscosity and fire behavior

As discussed above, presence of silica improve the PP fire behavior thanks to physical mechanism. Kashiwagi *et al.* [17, 28, 29, 32] have already reported that the viscosity of materials could have an effect on fire behavior. Their works reported that an increase of the polymer melt viscosity by addition of large surface area or low density silica, leads to an accumulation of the spherical fillers at the surface of the composite during the combustion. This implies a high reduction of mass loss rate and therefore an improvement of fire behavior by physical effects [17]. In another study comparing the fire behavior of different polymethymethacrylate (PMMA)/silica composites the authors demonstrated that for the most viscous composite (high molecular weight PMMA containing 10%wt of silica gel) the bubbling is less important than for less viscous composites, which allows the accumulation of the fillers near the surface of the sample and therefore the improvement of fire properties[28].

In order to understand the difference of combustion behavior between composite containing pure silica and composite containing grafted silica, rheological properties (Fig. 7) were compared with cone calorimeter results (Table 5).

It should be noticed that regarding the cone calorimeter results, the higher the viscosity is, the lower is the pHRR. To reveal this behavior, the related pHRR were plotted versus relative G' for PP filled with silica (Fig. 13). Relative pHRR and G' are calculated by the ratio between composite and pure PP. Despite the fact that the temperature of sample irregularly increases during cone calorimeter test while rheological measurements were recorded at 200°C, for this ratio G' values are taken at low frequency. Indeed we suppose that at this frequency the measured viscosities are qualitatively similar to the rheological behavior of material during cone calorimeter test. The Fig. 13 highlights that for approximately the same filler content in PP, relative pHRR decreases faster from 1 to 0.7 when storage modulus increases from 1 to 400 to reach a plateau at about 0.5 for PP/pure silica composites. These results suggest that the higher the elastic modulus is, the better the composites fire behavior is. As reported in the literature [17, 28] such an improvement could be attributed to the accumulation of the inert additives near the surface then limiting the convection in the underlying polymer layer. This accumulation prevents the gases transfer between the composite and the flame by limiting the bubbling.

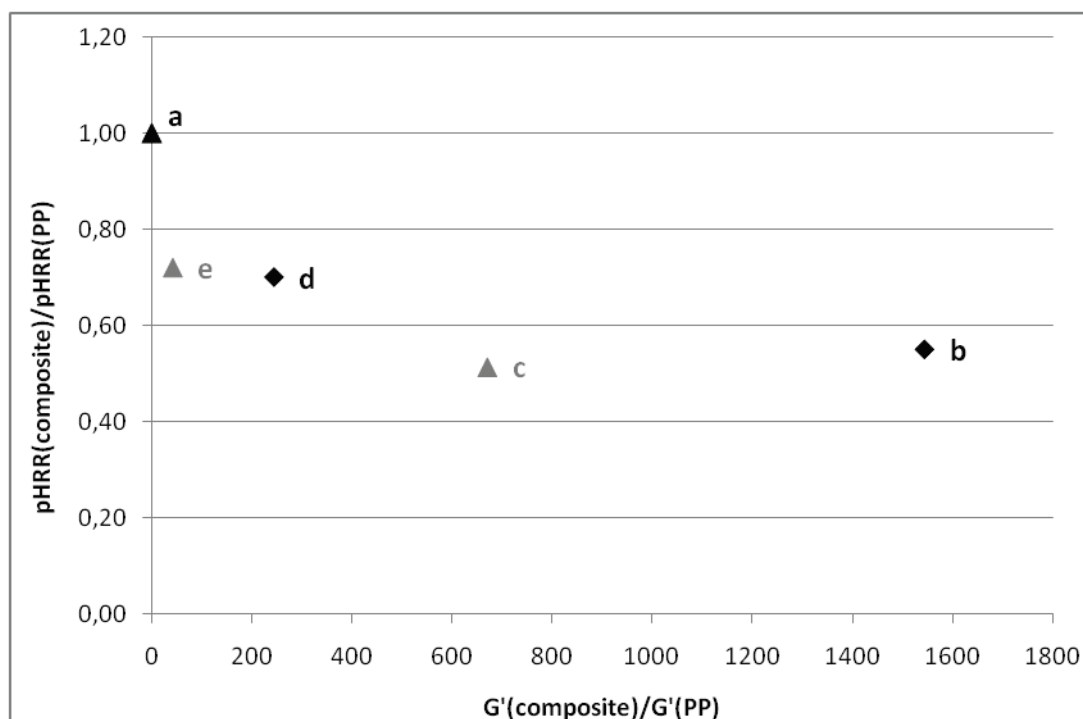


Fig. 13: Variation of normalized pHRR as a function of normalized G' for (a) PP, (b) PP-T-10%, (c) P-Z-10%, (d) PP-Tm-10% and (e) PP-Zm-10%.

In order to confirm this hypothesis, other PP/silica composites (see section **Preparation of PP composites**) were tested with silica rates ranging from 10%wt to 20%wt. First, it should be noted that pHRR were plotted versus the particles size, surface area, porosity and rate of filler for all this formulations. Those graphs (not presented here) show that fire behavior is independent of the silica types but dependent of the rate of filler: the higher the rate of fillers is, the lower the pHRR is. Nevertheless, this decrease of pHRR by addition of silica is more important than expected with such inert fillers (almost exponential). Finally, the normalized pHRR is plotted versus normalized G' Fig. 14. This graph reveals that PP/hydrophobic silica composite (PP-HDK-10%) presents the worst behavior. Indeed, despite the 10%wt filler loading, the composite shows fire and rheological behaviors similar to the pure PP. The improvement of hydrophobic silica dispersion in the polymer matrix due to the increase of the silica/PP matrix interactions could explain the rheological behavior. The tendencies are equivalent for all silica: the pHRR decreases quickly with the lowest filler loading to reach a minimum with the highest silica rate. However the viscosity induced by non-porous silica Sidistar 120 in PP does not almost change whatever the rate. These results could be explained by the fact that the particle size of Sidistar 120 (Table 1) is too small to induce a significant change of the PP viscosity. Moreover the porosity of the silica could play a role in the rheological behavior of PP. Indeed Kashiwagi explains that the addition of 10%wt of silica gel having a high porosity ($2\text{cm}^3/\text{g}$) cause a thickening phenomenon of the PP composite under an external radiant flux. The author explicates that such a behavior could be due to the polymer entanglement in the large silica pores [17].

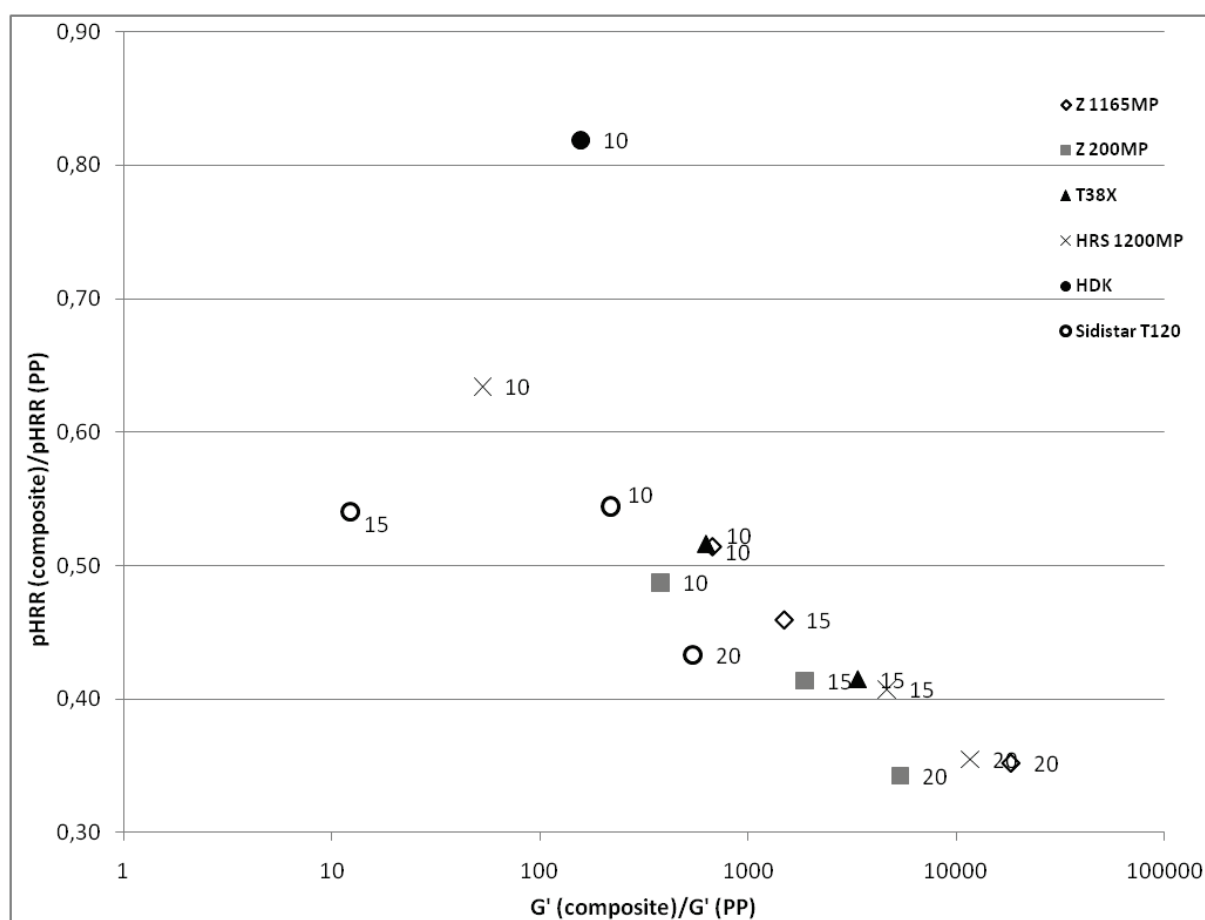


Fig. 14: Variation of normalized pHRR as a function of normalized G' for different PP/silica composites.

These results confirm the fact that to improve the fire behavior of PP, the viscosity of the polymer matrix should be high in order to limit bubbling and to allow forming a protective layer of silica at the sample surface. On top of that, the observation of the residues formed with those 6 different types of silica shows that the cohesion of the residual structure increases with the filler loading. Therefore, in order to have a more effective physical effect of the inert additive, the silica rate of the PP composites should be high enough to avoid creating cracks into the layer. This structure of residue was always described by Kashiwagi *et al.*[17]. When introducing 2%*m* of silica gel in PP, the residue is in form of powders. With 5%*m* and 10%*m*, the authors observed that the formation of islands increase with the loading until silica compacted islands were formed by addition of 20%*m* of silica gel in PP.

Conclusions

The effect of incorporation of pure silica and grafted silica in PP on the materials fire behavior was studied. It was showed by thermogravimetric analysis that all silicas are improving the thermal stability and particularly the thermo-oxidation stability of composite. Even though grafted silica Tm and Zm were providing a better oxygen barrier in TGA, it was the incorporation of pure silica which leads to better fire properties in PCFC and cone calorimeter tests. Those results reveal that the presence of phosphorus in small content does not have the expected chemical and the physical effects in gas and condense phases. The peak of heat release rate of PP/pure silica composites shows the more important reduction that is to say a 20% decrease in PCFC and a 50% decrease in cone calorimeter.

It was shown that such an improvement of fire performances is mainly assigned to barrier effect. This effect can be related to several factors included fillers dispersion and rheological behavior. Grafted silica seems to be finer dispersed than pure silica due to the created repulsion between particles. On the other hand, the pure silica is forming a network in the non-polar polymer matrix because of the silanols hydrogen bonding at the silica surface. Those different types of silica dispersion have an impact on rheological properties. A better dispersion leads to a lower composites viscosity. Finally, it seems that the composite viscosity has an effect on the fire performance: when the viscosity and the elasticity character of the materials are high at low frequency, the pHRR in cone calorimeter test is low. In fact, the more the viscosity is, the less there is gases transfer between the composite and the flame thanks to the accumulation of the inert additives near the surface.

This relationship between rheological and fire behaviors has been confirmed by using several types of silica introduced in PP with different loading.

References

- [1] Valentin JL, Lopez-Manchado MA, Posadas P, Rodriguez A, Marcos-Fernandez A, Ibarra L. Characterization of the reactivity of a silica derived from acid activation of sepiolite with silane by ²⁹Si and ¹³C solid-state NMR. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006;298:794-804.
- [2] Carniato F, Paul G, Bisio C, Caldarelli S, Marchese L. On the organic/inorganic interface between mesoporous SBA-16 silica and its structural directing polymer: a combined FT-IR and solid state NMR study. *RSC Advances*. 2012;2:1153-60.
- [3] Bounor-Legaré V, Angelloz C, Blanc P, Cassagnau P, Michel A. A new route for organic–inorganic hybrid material synthesis through reactive processing without solvent. *Polymer*. 2004;45:1485-93.
- [4] Lippmaa E, Maegi M, Samoson A, Engelhardt G, Grimmer AR. Structural studies of silicates by solid-state high-resolution silicon-29 NMR. *Journal of the American Chemical Society*. 1980;102:4889-93.

- [5] Maciel GE, Sindorf DW. Silicon-29 NMR study of the surface of silica gel by cross polarization and magic-angle spinning. *Journal of the American Chemical Society*. 1980;102:7606-7.
- [6] Theil-Van Nieuwenhuysse P, Bounor-Legaré V, Bardollet P, Cassagnau P, Michel A, David L, et al. Phosphorylated silica/polyamide 6 nanocomposites synthesis by in situ sol-gel method in molten conditions: Impact on the fire-retardancy. *Polym Degrad Stabil*. 2013;98:2635-44.
- [7] Berger S, Braun S, Kalinowski H-O. *NMR Spectroscopy of the Non-Metallic Elements*. John Wiley and Sons. 1997.
- [8] Alongi J, Colleoni C, Rosace G, Malucelli G. Thermal and fire stability of cotton fabrics coated with hybrid phosphorus-doped silica films. *J Therm Anal Calorim*. 2012;110:1207-16.
- [9] Bartholome C, Beyou E, Bourgeat-Lami E, Cassagnau P, Chaumont P, David L, et al. Viscoelastic properties and morphological characterization of silica/polystyrene nanocomposites synthesized by nitroxide-mediated polymerization. *Polymer*. 2005;46:9965-73.
- [10] Cassagnau P. Melt rheology of organoclay and fumed silica nanocomposites. *Polymer*. 2008;49:2183-96.
- [11] Zhang S, Horrocks AR. A review of flame retardant polypropylene fibres. *Prog Polym Sci*. 2003;28:1517-38.
- [12] Zanetti M, Camino G, Reichert P, Mülhaupt R. Thermal Behaviour of Poly(propylene) Layered Silicate Nanocomposites. *Macromolecular Rapid Communications*. 2001;22:176-80.
- [13] Ramos Filho FG, Mélo TJA, Rabello MS, Silva SML. Thermal stability of nanocomposites based on polypropylene and bentonite. *Polym Degrad Stabil*. 2005;89:383-92.
- [14] Palza H, Vergara R, Zapata P. Improving the Thermal Behavior of Poly(propylene) by Addition of Spherical Silica Nanoparticles. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2010;295:899-905.
- [15] Jacob S, Suma KK, Mendez JM, George KE. Reinforcing effect of nanosilica on polypropylene-nylon fibre composite. *Materials Science and Engineering: B*. 2010;168:245-9.
- [16] Azinfar B, Ahmad Ramazani SA, Jafariesfad N. In situ preparation and property investigation of polypropylene/fumed silica nanocomposites. *Polymer Composites*. 2014;35:37-44.
- [17] Kashiwagi T, Gilman JW, Butler KM, Harris RH, Shields JR, Asano A. Flame retardant mechanism of silica gel/silica. *Fire Mater*. 2000;24:277-89.
- [18] Li J, Yang R, Yu J, Liu Y. Deterioration of polypropylene/silicon dioxide nanocomposites before oxidative degradation. *J Appl Polym Sci*. 2009;113:601-6.
- [19] Sonnier R, Otazaghine B, Ferry L, Lopez-Cuesta J-M. Study of the combustion efficiency of polymers using a pyrolysis-combustion flow calorimeter. *Combustion and Flame*. 2013;160:2182-93.
- [20] Scharitel B, Pawlowski KH, Lyon RE. Pyrolysis combustion flow calorimeter: A tool to assess flame retarded PC/ABS materials? *Thermochimica Acta*. 2007;462:1-14.

- [21] Sonnier R, Ferry L, Longuet C, Laoutid F, Friederich B, Laachachi A, et al. Combining cone calorimeter and PCFC to determine the mode of action of flame-retardant additives. *Polym Adv Technol*. 2011;22:1091-9.
- [22] Hapuarachchi TD, Peijs T, Bilotti E. Thermal degradation and flammability behavior of polypropylene/clay/carbon nanotube composite systems. *Polym Adv Technol*. 2012;24:331-8.
- [23] Fina A, Feng J, Cuttica F. In-depth radiative heat transmittance through polypropylene/nanoclay composites. *Polym Degrad Stabil*. 2013;98:1030-5.
- [24] Fina A, Camino G. Ignition mechanisms in polymers and polymer nanocomposites. *Polym Adv Technol*. 2011;22:1147-55.
- [25] Fu M, Qu B. Synergistic flame retardant mechanism of fumed silica in ethylene-vinyl acetate/magnesium hydroxide blends. *Polym Degrad Stabil*. 2004;85:633-9.
- [26] Lai XJ, Zeng XR, Li HQ, Yin CY, Zhang HL, Liao F. Synergistic effect of phosphorus-containing nanosponges on intumescent flame-retardant polypropylene. *J Appl Polym Sci*. 2011;125:1758-65.
- [27] Lv P, Wang Z, Hu K, Fan W. Flammability and thermal degradation of flame retarded polypropylene composites containing melamine phosphate and pentaerythritol derivatives. *Polym Degrad Stabil*. 2005;90:523-34.
- [28] Kashiwagi T, Shields JR, Harris RH, Davis RD. Flame-retardant mechanism of silica: Effects of resin molecular weight. *J Appl Polym Sci*. 2003;87:1541-53.
- [29] Kashiwagi T, Mu M, Winey K, Cipriano B, Raghavan SR, Pack S, et al. Relation between the viscoelastic and flammability properties of polymer nanocomposites. *Polymer*. 2008;49:4358-68.
- [30] Gilman JW. Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites. *Applied Clay Science*. 1999;15:31-49.
- [31] Batistella M, Otazaghine B, Sonnier R, Caro-Bretelle A-S, Petter C, Lopez-Cuesta J-M. Fire retardancy of ethylene vinyl acetate/ultrafine kaolinite composites. *Polym Degrad Stabil*. 2014;100:54-62.
- [32] Kashiwagi T, Du F, Douglas JF, Winey KI, Harris RH, Shields JR. Nanoparticle networks reduce the flammability of polymer nanocomposites. *Nat Mater*. 2005;4:928-33.

Annexe 4. Etude de l'ignition et du bullage

Les composites à base PP présentent des temps d'ignition compris entre 15 et 30s lors des essais au cône calorimètre à une irradiance de 50 kW/m². Ces écarts sont faibles mais cependant significatifs et nécessitent donc d'être expliqués. Dans ce but des essais complémentaires ont été réalisés à une irradiance de 15 kW/m². La distance entre l'échantillon et le cône a été portée à 60 mm de façon à permettre la mesure de la température de la surface supérieure à l'aide d'une caméra thermique (Optris CT – mesure dans la gamme 125-900°C). Cette étude repose sur l'hypothèse (raisonnable) que les phénomènes induisant l'ignition à 15 et 50 kW/m² sont identiques et que la hiérarchie entre les formulations en termes de temps d'ignition est la même pour ces deux irradiances.

Les composites testés avec ce dispositif sont les suivants : PP, PP avec 10 et 20% de silice Z non traitée, PP avec 10, 15 et 20% de silice SIDISTAR 120, PP avec 10% de silice hydrophobe HDK H20, PP-ZiSiP-10%, PP-ZgMAP-10%, PP-TgSiP-10%, PP-Z-10% Entrée, et PP-Z-10% Fondu. Les essais ont été réalisés lors de plusieurs campagnes et certaines formulations ont été testées à plusieurs reprises. La reproductibilité est excellente. Pour tous les composites, il est à noter qu'en fin d'essai, les résidus sont noirs, ce qui indique qu'il y a charbonnement de la matrice et que ce char est relativement stable à 15 kW/m², comme le montrent les clichés Figure iii.

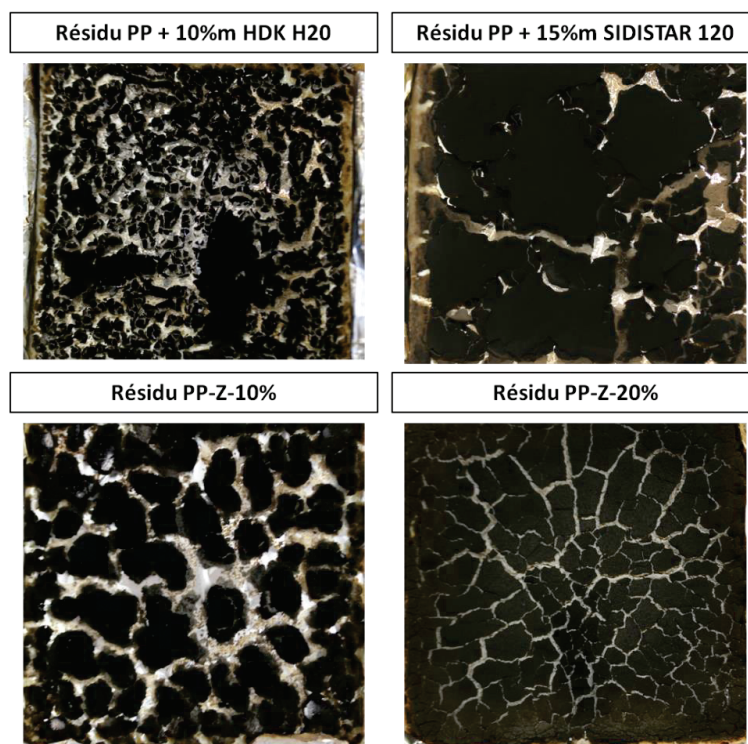


Figure iii : Clichés photographiques des résidus obtenus après essais au cône calorimètre à 15KW/m².

La Figure iv présente les deux types de comportement caractéristiques. Le premier (type I - PP avec 20% de SIDISTAR) correspond à un temps d'ignition élevé (400-500s). L'échauffement est linéaire jusqu'à 300°C environ puis ralentit progressivement. De nombreux flashes sont observés jusqu'à l'ignition. Un cas extrême correspond à la formulation PP avec 10% de silice HDK H20 qui même après 800s ne s'est pas enflammée. Le second type de comportement (type II – PP-Z-20%) correspond à un temps d'ignition beaucoup plus court (entre 100 et 200s). Les températures à l'ignition varient peu, dans la gamme 330-400°C, en assez bon accord avec les données recueillies par Lyon et Quintière [1] (330-370°C). Aucune tendance n'a été observée concernant cette grandeur. La température après ignition évolue dans la gamme 500-600°C pour toutes les formulations. Elle est parfois stable ou augmente progressivement au cours du test. Là encore, aucune tendance n'a été observée. Notons que cette température est partiellement faussée par la présence de la flamme.

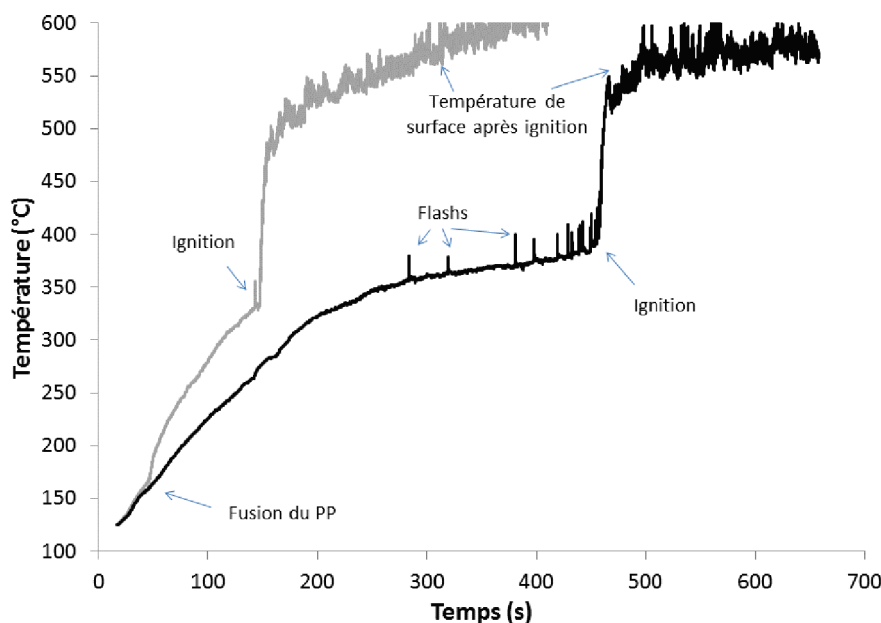


Figure iv : Exemples de courbes de température de la face supérieure de PP-Z-20% (en gris) et PP contenant 20% de Sidistar 120 (en noir) lors d'essais au cône à 15 kW/m².

Le point le plus remarquable concerne l'échauffement juste après 160°C, c'est-à-dire après la fusion du PP. L'échauffement de toutes les formulations est similaire jusqu'à 160°C. Au-delà de cette température, l'échauffement reste linéaire pour les formulations présentant un comportement de type I tandis qu'il est accéléré pour les formulations de type II. Cette accélération est systématiquement corrélée avec l'apparition d'un phénomène de bullage. La température de la zone en cours de bullage augmente rapidement (Cf. Figure v).

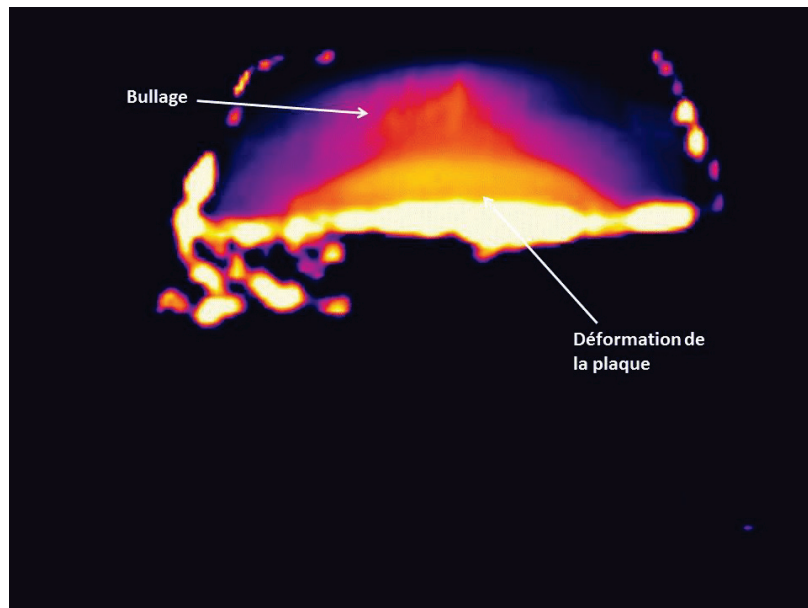


Figure v : Cliché en caméra thermique de PP-TgSiP 10% : apparition du bullage

Un tel phénomène a déjà été observé par Oztekin *et al.* [2] dans le cas du PEEK et l'observation a ensuite été étendue à d'autres polymères purs [3]. Il a été attribué au changement de propriétés thermo-optiques du polymère en présence du bullage, qui augmente l'absorption du flux de chaleur en surface et conduit à une ignition précoce. Le bullage quant à lui intervenait juste après fusion du PEEK et était dû à la présence d'eau piégée dans la matrice. Nos résultats, concernant cette fois des polymères chargés, entrent parfaitement dans ce cadre. Pour le vérifier, nous avons interrompu l'échauffement (par fermeture de l'obturateur du cône et retrait des échantillons) et observé certains échantillons par microscopie électronique à balayage.

Un essai avec l'échantillon PP contenant 10% de SIDISTAR 120 a été interrompu lorsque la température de surface a atteint 300°C (après 107s). Cet échantillon est de type II : on observe nettement la formation de bulles dans le premier tiers de l'épaisseur du matériau. Deux essais avec le PP préparé à partir de 15% de SIDISTAR 120 (type I) ont été interrompus à respectivement 300°C (210s) et 228°C (107s) c'est-à-dire à temps ou température identiques au PP-SIDISTAR-10%. Aucun des deux échantillons ne présente un phénomène de bullage. Ces résultats confirment l'importance du bullage dans l'échauffement de surface du matériau. Il faut noter que la hausse de la température pour l'échantillon PP-SIDISTAR-15% entre 130 et 180s est due à la déformation du matériau : l'angle entre la caméra thermique et la surface change, ce qui fausse les mesures.

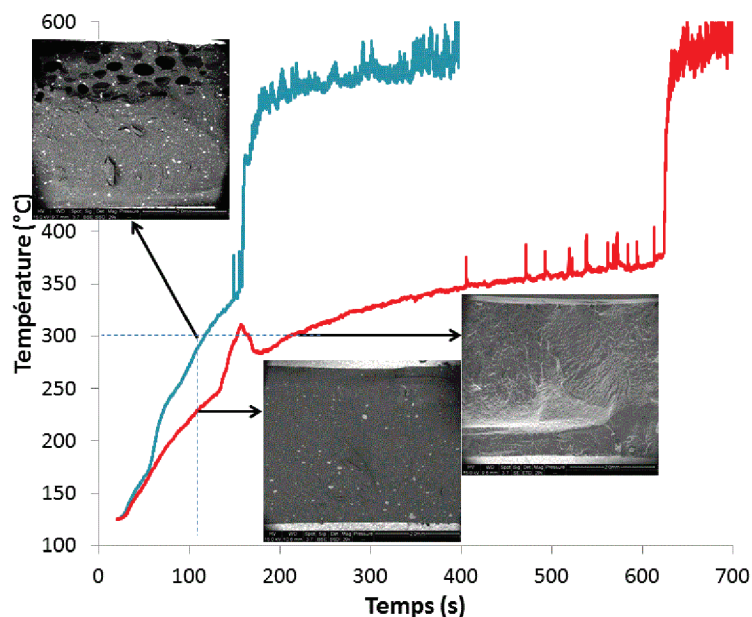


Figure vi : Courbes de température de la face supérieure pour deux formulations PP avec 10%*m* (en bleu) et 15%*m* (en rouge) de SIDISTAR et observations correspondantes en microscopie électronique à balayage de l'épaisseur

Le bullage apparaissant juste après fusion du PP, c'est-à-dire à une température basse, on peut exclure que les gaz responsables de ce bullage soient liés à la pyrolyse du polymère. Ces gaz ne provoquent pas l'ignition (qui a lieu pour une même température critique de surface pour toutes les formulations, entre 330 et 400°C) : il est donc très probable qu'il s'agisse de vapeur d'eau tout comme dans les travaux d'Oztekin *et al.* [2].

La Figure iv montre que l'apparition du bullage n'est pas uniquement due au taux de charges : la nature de la charge entre en jeu. D'un autre côté, la Figure vi montre que le taux de charges est un autre paramètre influent. Il paraît difficile d'établir l'influence respective de l'ensemble des paramètres intervenant dans le bullage, d'autant que ces paramètres peuvent être interdépendants. On notera cependant que les formulations de type I (sans bullage) sont le PP et les composites contenant 15 et 20%*m* de SIDISTAR 120 et 10%*m* de HDK H20. La SIDISTAR est une charge très peu poreuse et la HDK est une charge hydrophobe. Ces charges sont donc moins susceptibles de contenir de l'eau lors de leur mise en œuvre. Il faut également remarquer que, dans le cas général, le conditionnement des plaques n'a pas été contrôlé et la quantité d'eau absorbée n'est pas connue.

Pour apporter une preuve définitive au rôle de l'eau dans ce phénomène, une formulation (PP contenant 10%*m* de silice HDK H20) a été conditionnée de deux façons différentes : soit par séchage à l'air sec pendant 18h à 80°C (échantillon sec « dry »), soit par immersion dans l'eau à 80°C pendant 24h environ (échantillon humide « wet »). Les plaques ont ensuite

été testées comme précédemment. Le taux d'eau n'a cependant pas été mesuré. La Figure vii met en évidence le comportement des deux formulations : de type I pour l'échantillon « dry », sans accélération de l'échauffement lors de la fusion du PP (on peut même noter un ralentissement, lié à ce phénomène endothermique) et de type II pour l'échantillon « wet » avec une accélération de l'échauffement après fusion. Ce dernier échantillon s'enflamme après 160s environ. L'échantillon « dry » ne s'est pas enflammé même après 450s, en dépit de quelques flashes.

Ce résultat confirme donc l'hypothèse citée plus haut même s'il convient de noter que l'apparition du bullage était moins évidente pour l'échantillon « wet » que pour les autres formulations présentant un comportement de type II.

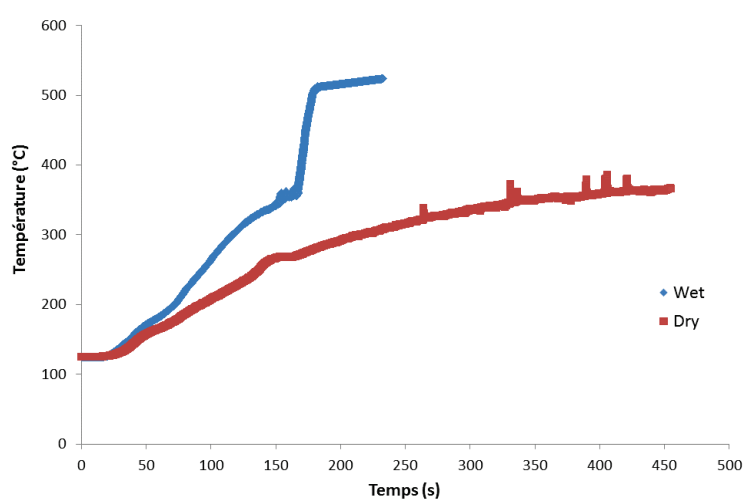


Figure vii : Courbes de température de la face supérieure pour la formulation PP contenant 10% de silice HDK après conditionnement en air sec à 80°C (« dry ») et en immersion dans l'eau à 80°C (« wet »)

Les mêmes phénomènes ont été constatés sur quelques plaques de PBT pur et non chargés testés dans les mêmes conditions que précédemment. La Figure viii illustre les deux types de comportement déjà cités : le PBT (type I) s'échauffe lentement après sa fusion (il n'a pas atteint sa température à l'ignition après 500s). Le PBT contenant 10% m de ZgAP (type II) s'échauffe plus rapidement au-delà de 200-220°C, et là encore ce comportement est lié à l'apparition du bullage. L'ignition intervient peu avant 400°C en bon accord avec les données de Lyon et Quintière (382°C) [1]. La température à laquelle les échauffements des deux matériaux divergent correspond bien à la fusion du PBT.

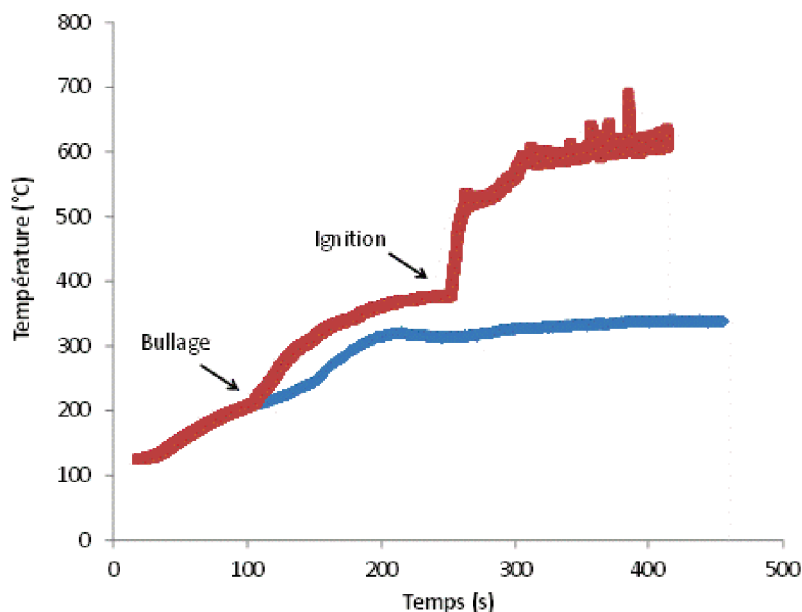


Figure viii : Echauffement de la surface supérieure pour le PBT pur (en bleu) et le PBT-ZgAP-10% (en rouge).

Il apparaît donc que la présence d'eau, même en faible quantité, peut impacter fortement l'ignition en générant la formation de bulles en surface du matériau, qui modifieront l'absorption du flux de chaleur. L'impact de ce phénomène paraît particulièrement important à faible irradiance.

La présence d'eau piégée dépend elle-même du conditionnement et du matériau considéré. Par ailleurs il n'est pas exclu que d'autres paramètres entrent en jeu sur l'apparition du bullage, tels que la viscosité.

L'impact de l'eau est réel même pour un matériau aussi peu hygroscopique que le PP contenant 10% d'une silice hydrophobe (HDK). Aussi ces résultats, après ceux obtenus par Oztekin *et al.* [2], confirment la nécessité de conditionner les échantillons avant tout test au feu.

[1] Lyon RE, Quintiere JG. Criteria for piloted ignition of combustible solids. *Combustion and Flame*. 2007;151:551-9.

[2] Oztekin ES, Crowley SB, Lyon RE, Stoliarov SI, Patel P, Hull TR. Sources of variability in fire test data: A case study on poly(aryl ether ether ketone) (PEEK). *Combustion and Flame*. 2012;159:1720-31.

[3] Safronava N, Lyon RE. Effect of Moisture on Ignition Delay of Polymers. 24th Annual Conference on Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials. BCC Research. 2013.

Annexe 5. Courbes ATG et résultats obtenus au PCFC des formulations réalisées par Addiplast, ainsi que pour les formulations à base de PBTn.

Ces résultats sont en liens avec le chapitre V.

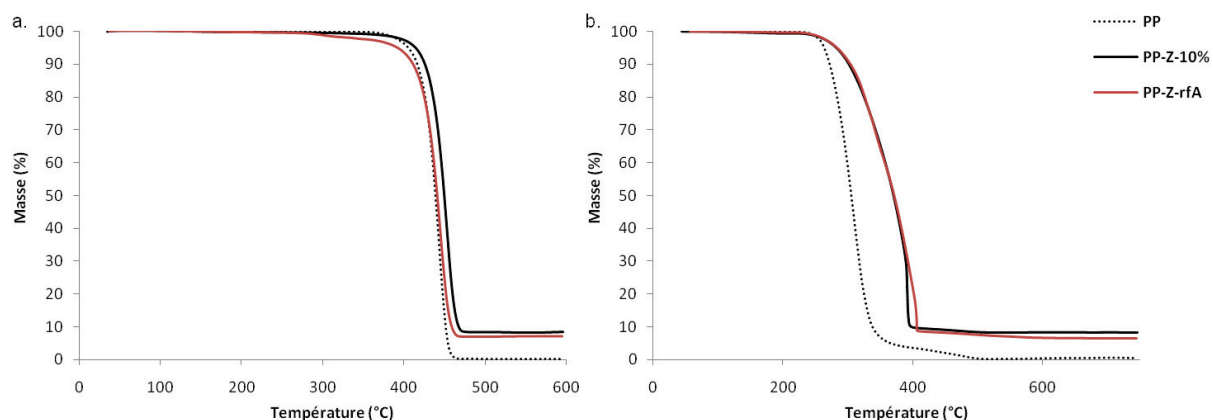


Figure ix : (a) Comportement thermique sous hélium et (b) dérivées associées, du PP et des composites PP-Z-10% et PP-Z-rfA.

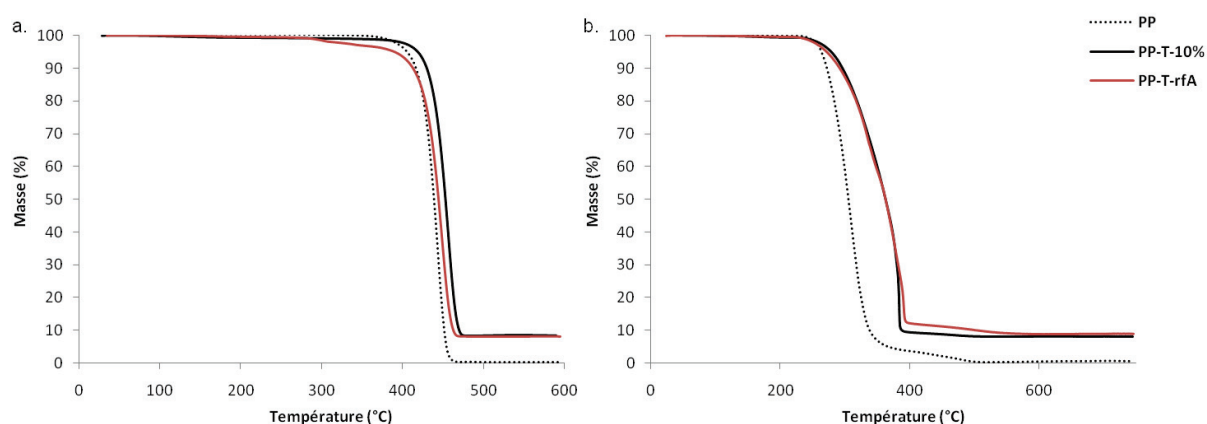


Figure x : (a) Comportement thermique sous hélium et (b) dérivées associées, du PP et des composites PP-T-10% et PP-T-rfA.

Tableau i : Grandeurs caractéristiques du comportement au feu au PCFC des formulations PP/silice/rfA préparées par Addiplast.

	pHRR (W/g)	T (°C)	THR (kJ/g)
PP	1045	474	41,2
PP-Z-10%	848	477	35,7
PP-ZgMAP-10%	951	471	37,5
PP-Z-rfA	925	467	36,1
PP-T-10%	856	479	36,1
PP-T-rfA	878	465	36,6

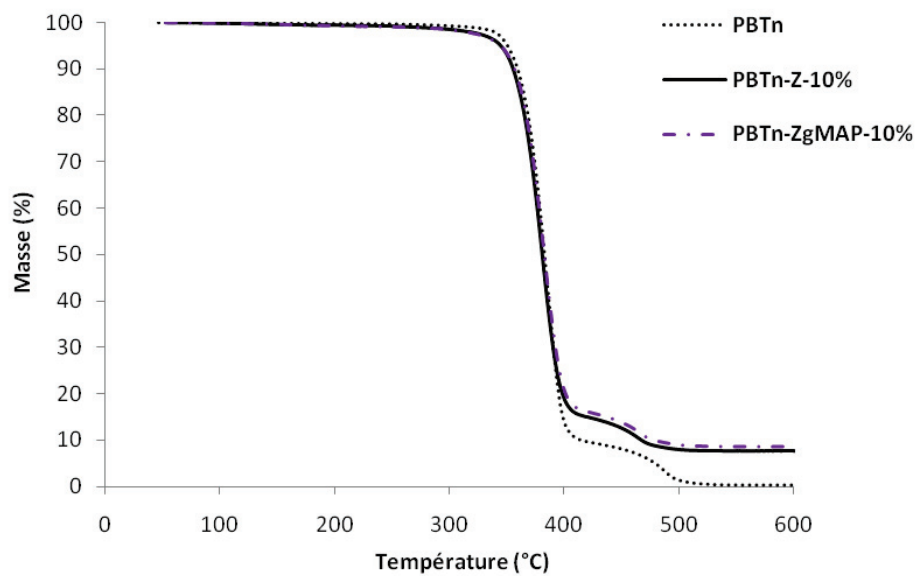


Figure xi : Comportement thermique sous air des composites à base de PBTn.

Étude de la fonctionnalisation de charges minérales pré-formées pour la formation de matériaux polymères en vue d'une tenue au feu améliorée pour un remplacement, à terme, des charges halogénées actuelles

Résumé

Dans un contexte de lutte contre la dégradation de notre environnement, les lois et réglementations issues du Grenelle de l'environnement, obligent de trouver des solutions permettant de répondre à des normes tout en remplaçant des composés nocifs. Dans ce souci de respect de l'environnement, certains changements doivent s'opérer dans le domaine de la sécurité contre les incendies, puisqu'actuellement, les systèmes retardateurs de flammes contiennent des composés halogénés. Pour répondre à cette problématique, l'approche choisie a été d'introduire, des composés phosphorés et/ou azotés préalablement greffés ou imprégnés sur de la silice dans différentes matrices polymères. Les composites ont alors été réalisés à l'aide du procédé d'extrusion en introduisant, au sein d'un polypropylène ou d'un polybutylène téréphthalate, un faible taux de charges modifiées ou non, à savoir 10% en masse. Les études morphologique, rhéologique, thermogravimétrique mais également du comportement au feu des composites ont été réalisées et des relations entre toutes ces propriétés ont pu être établies. Dans le cas du polypropylène, l'ajout de silice non traitée a globalement entraîné un meilleur comportement au feu que l'ajout de silices modifiées, ce qui a été expliqué par des différences morphologiques et rhéologiques. Pour le polybutylène téréphthalate, les meilleures propriétés ont été observées lors de l'ajout de silices modifiées par les différents composés phosphorés. Grâce à ces résultats des liens étroits entre type de composé ignifugeant, viscoélasticité, formation d'une couche barrière protectrice et amélioration du comportement au feu ont été mis en évidence.

Mots clés : Silice, PP, PBT, Comportement au feu, Rhéologie, Modification de surface, Composés phosphorés

Functionalization of fillers for the elaboration of new polymers based composites with enhanced fire retardant properties

Abstract

In order to protect our environment, toxic compounds have to be replaced to meet the new regulations as well as industrial standards. Therefore, to be environmental friendly, some solutions have to be found in terms of fire safety, since halogenated compounds are still used in fire retardant systems. The way studied to solve this problem was to add silica fillers modified by phosphorous or nitrogen agents into two polymer matrices (polypropylene and polybutylene terephthalate). Two different techniques were used to modify the silica surface: the first by grafting and the second by impregnation. Only 10% by weight of untreated or modified fillers was introduced into the polymers thanks to extrusion process. Morphology studies, rheological and fire behaviors as well as thermogravimetric analyses were performed on composites and relationship between those properties have been established. In the case of polypropylene, the untreated fillers induce the most significant reduction of peak of Heat Release Rate while the surface modification by phosphorous agents does not lead to the expected effect on the fire behavior of PP composite. The origin of this phenomenon was deeply studied and was related to the difference of morphology and rheological behavior between the several PP composites. Concerning polybutylene terephthalate, the best fire performances were obtained for composites containing phosphorous modified silica. Given these results, relationships between the type of flame-retardant compound, the viscoelasticity, the formation of a fire protective layer and the improvement of fire behavior has been identified.

Keywords: Silica, PP, PBT, Fire behavior, Rheology, Surface modification, Phosphorous compounds

Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymères, UMR CNRS 5223, Université Claude Bernard Lyon 1, Bât. Polytech', 15 bd A. Latarjet 69622 Villeurbanne Cedex